

Diseño de recubrimientos nanoestructurados para la protección de aleaciones de aluminio



Trabajo Fin de Master

Autor: Fhallonw Cabrera Linares

Directores: Dr. Pedro Rivero Fuente y Dr. Carlos Berlanga Labari

Pamplona, junio 2017

Gracias a toda mi familia, amigos y a mis tutores, de Venezuela y España. Este logro se lo dedico a todos ustedes. Sus apoyos y ánimos fueron mi fuerza para culminar este proyecto.

DESIGN OF NANOSTRUCTURED COATINGS FOR THE PROTECTION OF ALUMINUM ALLOYS

By: Fhallonw G. Cabrera Linares

Advisors: Dr. Pedro Rivero Fuentes and
Dr. Carlos Berlanga Labari

ABSTRACT

The present study consists of the design and evaluation of nanostructured coatings by dipping process, combining two different techniques such as Sol Gel Process and Layer by Layer Assembly, on to aluminum alloy surface (AA6061-T6), in order to avoid the phenomenon of corrosion and to offer to the investigation's field one more alternative in the elaboration of coatings non-polluting to the environment. This work is divided into three main phases. In the first one, polyelectrolytes are selected and characterized according to their thickness and roughness, obtained from a strict control of several variables such as concentration, immersion time, temperature and pH. The second one, it is evaluated structures and inhibitors. Finally, the third one, is where the corrosion tests are carried out to evaluate the corrosion resistance of the coating. The equipment to fabricate the coating was the Rotatory Dip-Coater. The results, such as thickness and roughness of the layers, were obtained using an AFM microscope and hydrophobicity with a digital tensiometer. The different tests show that, the combination between these two techniques make possible a stable and resistant structure against corrosion.

Keywords

Sol-gel Process; Layer by Layer Assembly; Hydrophobicity; Coating; Corrosion; Stability; Inhibitor; Thickness; Roughness; Polymer Links; Dipping process; Polymers Coating;

DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS PARA LA PROTECCIÓN DE ALEACIONES DE ALUMINIO

Por: Fhallonw G. Cabrera Linares

Directores: Dr. Pedro Rivero Fuentes y
Dr. Carlos Berlanga Labari

SINOPSIS

El presente estudio consiste en el diseño y evaluación de recubrimientos nanoestructurados por vía húmeda, combinando el proceso de Sol Gel y el ensamblado por Layer by Layer, sobre una superficie de una aleación de aluminio (AA6061-T6), con el objetivo de evitar el fenómeno químico de la corrosión y ofrecer al campo de la investigación una alternativa más en la elaboración de recubrimientos no contaminantes al medio ambiente. El trabajo se divide en tres fases principales. En la primera, se seleccionan y caracterizan los polielectrolitos en función de su espesor y rugosidad, obtenida a partir de un estricto control de variables tales como la concentración, tiempo, temperatura y pH. La segunda etapa determina y evalúa las estructuras e inhibidores. Por último, la tercera fase es donde se realizan los ensayos de corrosión para medir la resistencia de este recubrimiento. Para la construcción del recubrimiento se utilizó el equipo Rotatory Dip-Coater. Los resultados, como el espesor y rugosidad de las capas, fueron obtenidos por medio de un microscopio AFM y la hidrofobicidad, con un tensiómetro digital. Los diferentes ensayos muestran que, la combinación de estas dos técnicas hace posible una estructura estable y resistente ante la acción de la corrosión.

Palabras claves

Proceso de Sol gel; Ensamblado por Layer by Layer; Hidrofobicidad; Recubrimientos; Corrosión; Estabilidad; Inhibidores; Espesor; Rugosidad; Enlaces poliméricos; Proceso de inmersión; Recubrimientos Poliméricos; Espectroscopia de Impedancias (EIS); curvas de polarización mediante ensayos potenciodinámicos (voltametría).

ÍNDICE GENERAL

I.	INTRODUCCIÓN	1
1.	Origen del proyecto	1
2.	Exposición de motivos	1
3.	Objetivos	1
4.	Descripción del trabajo	2
II.	MARCO TEÓRICO	3
III.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	17
	Descripción de las fases.	17
IV.	PARTE EXPERIMENTAL	19
	Equipos y materiales.	19
	Equipos.....	19
	Materiales.....	21
	FASE 1	23
	Caracterización y selección de polielectrolitos para el LbL.....	23
	Paso a paso experimental del recubrimiento con polielectrolitos.....	23
	Caracterización de polielectrolitos.	24
	Solución hidrofóbica para la técnica Sol Gel. Caracterización y selección.	29
	Paso a paso experimental de la solución hidrofóbica.	29
	Caracterización de la solución hidrofóbica.....	31
	FASE 2	34
	Inhibidores.....	34
	Descripción del 8-HQ.....	34
	Descripción del TiO ₂	35
	Definición de estructura.....	35
	Paso a paso experimental y aspecto de las estructuras.	36
	FASE 3	42
	Ensayos de corrosión.....	43
	Corrosión por picadura.	43
	Determinación de la velocidad de corrosión general mediante el procedimiento TAFEL.	43

Caracterización de los recubrimientos.....	44
Aspecto superficial.....	44
Hidrofobicidad.	44
Durómetro de Lápices.	44
V. ANALISIS DE RESULTADOS	46
Resultados de las muestras.....	46
i. Corrosión por picadura.	46
ii. Determinación de la velocidad de corrosión general mediante el procedimiento TAFEL.....	52
iii. Hidrofobicidad.	55
iv. Dureza por lápices.	56
VI. CONCLUSIÓN.....	57
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	58
ANEXOS COMPLEMENTARIOS	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Esquema del proceso de ensambla por Layer by Layer.	3
Figura N° 2. Estructura química de los polielectrolitos PAH (lado izquierdo) y PSS (lado derecho).	5
Figura N° 3. Esquema general del proceso Sol Gel y opciones de su procesamiento.	8
Figura N° 4. Estructura química del precursor del MTMS (lado izquierda) e ISO-BTMS (lado derecha).	9
Figura N° 5. Ecuación de Young y demostración de la interacción entre intercargas.....	10
Figura N° 6. Esquema de tipos de corrosión.	11
Figura N° 7. Esquema de las fases del proyecto.	18
Figura N° 8. Esquema de la elaboración LbL en comparación con la imagen real.	24
Figura N° 9. Resultados del LbL de 40 bicapas.....	25
Figura N° 10. Imágenes del AFM muestras de recubrimiento 40 bicapas.....	27
Figura N° 11. Medición del ángulo de contacto por medio de un tensiómetro digital de los recubrimientos de 20 bicapas.....	29

Figura N° 12. Esquema de la elaboración de la técnica Sol Gel en comparación con la imagen real del Grupo A.	30
Figura N° 13. Imágenes de probetas con las soluciones MTMS e ISO-BTMS de una y seis capas.	32
Figura N° 14. Resultados de los ángulos de contacto de las soluciones MTMS e ISO-BTMS de una y seis capas.....	33
Figura N° 15. Estructura química del 8-HQ.....	34
Figura N° 16. Estructura química del TiO_2	35
Figura N° 17. Esquema del ensamblado LbL: (a) $[\text{PAH} - \text{PSS}]_{100}$, (b) $[\text{PAH} + \text{TiO}_2 - \text{PSS}]_{100}$, (c) $\{[\text{PAH} - \text{PSS}]_{25} + [\text{PAH} + \text{TiO}_2 - \text{PSS}]_{25}\}_2$	36
Figura N° 18. Recubrimiento de la configuración “A” ($[\text{PAH} / \text{PSS}]$) de 100capas.	37
Figura N° 19. Comportamiento de la configuración “A” de 2 minutos de inmersión a cada 25 capas.	38
Figura N° 20. Recubrimiento de la configuración “B” ($[\text{PAH} + \text{TiO}_2 / \text{PSS}]$) de 100 capas.....	39
Figura N° 21. Comportamiento de la configuración “B” de 2 minutos de inmersión a cada 25 capas.	39
Figura N° 22. Recubrimiento de la configuración “C” ($[\text{PAH} / \text{PSS}] + [\text{PAH} + \text{TiO}_2 / \text{PSS}]$) de 100capas.	40
Figura N° 23. Comportamiento de la configuración “C” de 2 minutos de inmersión a cada 25 capas.	41
Figura N° 24. Construcción del recubrimiento sobre los sustratos de aluminio.	42
Figura N° 25. Preparación y montaje de la muestras para los ensayos de corrosión.	42
Figura N° 26. Durómetro de lápices (izquierda), muestras con marcas de lápices (derecha) y escala dureza de lápices (inferior).	45
Figura N° 27. Muestra de precipitaciones en los sustratos de aluminio.	46
Figura N° 28. Diagrama de Densidad de Corrosión [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] vs Potencial [V] de la muestra control.	47
Figura N° 29. Diagrama Densidad de Corrosión [mA/cm^2] vs Potencial [mV] de la muestra A, B y C.....	48
Figura N° 30. Imágenes de las muestras con Lupa a x7 (lado izquierdo) y con Microscopio óptico a x25 de aumento (lado derecha).	52

Figura N° 31. Curvas TAFEL de las muestras sin y con recubrimiento a 10 minutos y 28 días de ensayo.	53
Figura N° 32. Velocidades de corrosión a 10 minutos y a 28 días de todas las muestras con recubrimiento.	54
Figura N° 33. Hidrofocidad de todas las muestras sin y con recubrimiento.	56
Figura N° 34. Resultados del durómetro de lápices de las muestras con recubrimientos.....	56

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Características del Aluminio 6061-T6.....	16
Tabla N° 2. Equipos usados para el desarrollo del proyecto.	21
Tabla N° 3. Materiales usados para el desarrollo del proyecto.	22
Tabla N° 4. Secuencia para la elaboración del recubrimiento por LbL.	24
Tabla N° 5. Secuencia para la elaboración de la capa de la solución hidrófoba por la técnica Sol Gel.	31
Tabla N° 6. Secuencia para la elaboración del recubrimiento por LbL de 2 minutos de inmersión.	37
Tabla N° 7. Secuencia para la elaboración del recubrimiento por LbL con el inhibidor mezclado con el PAH.....	38
Tabla N° 8. Secuencia para la elaboración del recubrimiento por LbL con el inhibidor intercalado cada 25 capas.....	40
Tabla N° 9. Potencial y Densidad de Corrosión del inicio de picadura de las muestras A, B y C.	48

I. INTRODUCCIÓN

1. Origen del proyecto

Este trabajo fin de Máster fue propuesto por el Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales de la Universidad Pública de Navarra, específicamente en temas relacionados en el campo de Materiales.

La disposición de los materiales, equipos, entre otros para la realización de este proyecto fue promovido por el Departamento en cuestión; la supervisión, planificación y desarrollo de este proyecto fue en conjunto con mi persona y los directores mencionados anteriormente.

2. Exposición de motivos

El presente trabajo fue pensado a partir de todos los desarrollos y alternativas que actualmente se están buscando para evitar definitivamente el uso del cromo, como recubrimiento principal contra la corrosión en algunas aplicaciones, debido a sus efectos cancerígenos sobre las personas y alto contaminante al medioambiente. [1]

Existen otras actividades y aplicaciones que utilizan el cromo como componente y que concentran grandes cantidades del mismo como son, las del acero, las peleterías e industrias textiles, pintura eléctrica, entre otras. [2]

3. Objetivos

En este proyecto se desarrollaron dos objetivos principales, en los que se dieron respuesta en tres fases de estudio que se describen parcialmente en el siguiente apartado.

El primer objetivo es observar y describir el comportamiento de la técnica de ensamblado por Layer by Layer usando un polielectrolito fuerte de carga positiva, y otro fuerte de carga negativa, en conjunto con el uso del proceso de Sol Gel, utilizando una solución hidrofóbica como mezcla principal, todo esto sobre probetas de vidrio.

El segundo objetivo es evaluar la resistencia a la corrosión, caracterizando la combinación y disposición del inhibidor sobre los sustratos de aluminio, utilizando como principales pruebas los ensayos de corrosión por picadura y TAFEL, dureza mediante lápices, hidrofobicidad y observaciones mediante microscopio óptico.

4. Descripción del trabajo

El presente Trabajo Fin de Master, se divide en seis (7) capítulos principales, respetando la estructura clásica de presentación de trabajos de investigación o estudios. Estos se presentaran en el siguiente orden, *Introducción*, *Marco Teórico*, *Metodología*, *Parte Experimental*, *Análisis de Resultados*, *Conclusión* y finalmente las *Referencias Bibliográficas*.

La Introducción da una breve reseña de los objetivos, motivos y origen por el cual se llevará a cabo esta investigación, finalizando con la descripción de cómo se encuentra estructurado el trabajo.

El Marco Teórico o bien conocido como *Estado del Arte*, es la exposición de los fundamentos sobre los procesos, técnicas, principios o conceptos claves necesarios para el entendimiento del desarrollo del estudio.

La Metodología, es la explicación de cómo se realizará la parte experimental del estudio y los métodos utilizados.

La Parte Experimental es uno de los principales capítulos de este trabajo, debido a que en ella se detalla cómo se llevó a cabo los experimentos, ensayos, pruebas, parámetros, consideraciones, entre otras cosas, de los recubrimientos estudiados.

El Análisis de Resultados, presenta los resultados y observaciones finales realizadas sobre los sustratos de aluminio, el cual viene siendo la respuesta de uno de los objetivos principales de esta investigación. Tanto el capítulo anterior con este son el corazón del este trabajo.

La Conclusión, expone de forma concisa los resultados obtenidos dando respuesta a los dos objetivos principales definidos en la Introducción.

Y por último las *Referencias Bibliográficas*, donde se encuentra la lista de todos aquellos documentos, artículos científicos, libros, páginas web, programas, etc., utilizados para fundamentar y apoyar este trabajo.

II. MARCO TEÓRICO

Técnica Layer by Layer (LbL).

Este proceso consiste en la fabricación por deposición de una película delgada sobre otra así sucesivamente. Lo particular de este tipo de recubrimiento es que se forma depositando capas alternas de materiales con cargas opuestas con pasos de lavado intermedios, normalmente de agua ultra pura.[3] Por ejemplo, si se desea realizar 5 bicapas, la estructura sería la siguiente: + A - A + A - A + A - A + A -, siendo "A" el agua de los lavados intermedios, "+" el polielectrolito positivo y "-" el negativo; también se puede esquematizar de la siguiente forma para su mejor entendimiento:

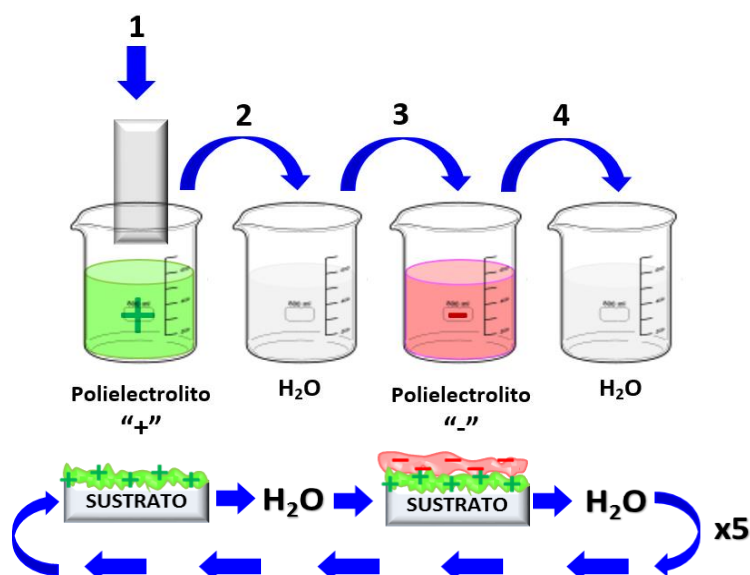


Figura N° 1. Esquema del proceso de ensamblado por Layer by Layer.

Estos lavados intermedios con agua no representan ninguna capa, solo permiten mantener la superficie activa para la siguiente capa, es decir, esta no disminuye la atracción entre las cargas positivas o negativas de la capa elaborada.

Dicho lo anterior, se puede definir que el principio fundamental de esta técnica consiste en la acumulación multicapa donde existe una atracción electrostática de cargas opuestas. También existen otros fenómenos que ocurren entre las intercaras de cada capa, tales como la atracción hidrofóbica, la fuerza de repulsión o la absorción entre las capas, entre otras, pero no tan importantes como la atracción entre estas cargas.

Existen varios factores que pueden perjudicar la calidad del recubrimiento bajo esta técnica, entre los que se pueden mencionar son, la aplicación de los lavados intermedios, el método de aplicación de las capas (inmersión, centrifugación, aspersión, etc.), la compatibilidad de las soluciones, la compatibilidad del sustrato con las soluciones, la preparación previa a la aplicación, entre otros.

Para la fabricación de la capa por capa, se puede realizar por varios medios como por ejemplo: por inmersión en fluidos, aspersión, pulverización, electromagnetismo, por centrifugación, entre otros, pero las más comunes son las dos primeras. [4]

Las ventajas del ensamblado por LbL son muchas, pero entre las más importantes se pueden mencionar las siguientes:

- Es un proceso sencillo y económico.
- Permite incorporar materiales en las soluciones, como por ejemplo, polielectrolitos, nanopartículas, polímeros con cargas similares, soluciones hidrófobas, entre otras, siempre y cuando sean compatibles.
- Permite la utilización de diferentes métodos de aplicación.
- Permite aplicarlo a cualquier tipo de superficie siempre que sea compatible con las soluciones.

Polielectrolitos.

Los polielectrolitos en el campo de la química e ingeniería de materiales, son cualquier polímero que posea grupos electrolitos (*componentes que tienden a separarse en iones positivos y negativos cuando son disueltos en alguna solución acuosa*), por ejemplo los policationes y polianiones.

Estos grupos al disociarse en soluciones acuosas, quedan como polímeros cargados, es decir que, sus disoluciones son eléctricamente conductoras unas en mayor medida que otras.

Existen varios tipos de polielectrolitos, entre los que se pueden mencionar se encuentran:

- Los poliácidos, los cuales están compuestos por la unión de monómeros del grupo ácido ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ o $-\text{PO}_3\text{H}_2$).
- Los polielectrolitos de carga positiva o negativa (por ejemplo la polietilenimina (+) y la poliacrilamida (-)).

- Y los polianfólitos, los cuales tienen la propiedad de tener ambas cargas.

Adicional a los tipos de polielectrolitos que existen, estos también son diferenciados por ser débiles o fuertes, también conocido como Grado de Disociación. Los fuertes son disociables en todo el intervalo de pH para sistemas acuosos, como por ejemplo el poli-estirensulfonato de sodio (PSS) y los débiles solo son disociables en un intervalo restringido de pH, como por ejemplo el poli-ácido acrílico que se disocia poco en medio ácido y la poli-etilénimina que permanece prácticamente sin disociar en medio alcalino. [5]

También son separados por su origen, si son naturales o sintéticos, y así entre otras subdivisiones que se pueden mencionar por los cuales pueden ser catalogados los polielectrolitos.

Para el proyecto los polielectrolitos seleccionados fueron PAH⁺ (*polialilamina hidrociorada*) y PSS⁻ (*poliestireno sulfonado*), ambos fuertes. Esto basados en resultados de artículos de investigación tal como el siguiente a citar “...La aplicación de la técnica mediante estos polielectrolitos es crucial para utilizar la técnica LbL ya que permite la interacción de las cargas opuestas (+,-) sobre la superficie a cubrir. Estas cargas de signos contrarios ofrece grandes ventajas y la más importante puede ser la autorregulación del proceso al limitar la misma, la adsorción de moléculas ya que se forma una capa de repulsión formada por moléculas con igual signo que se oponen a este crecimiento...” [6]

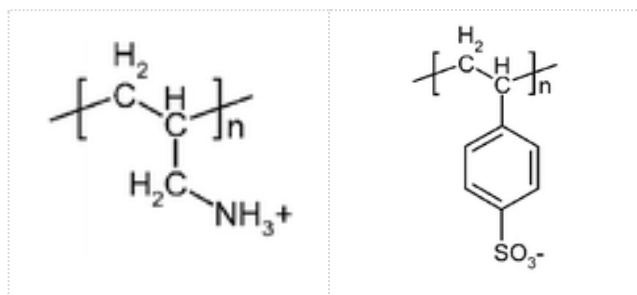


Figura N° 2. Estructura química de los polielectrolitos PAH (lado izquierdo) y PSS (lado derecho).

Actualmente las propiedades de estas soluciones están siendo exploradas y algunas utilizadas en una gran gama de sectores tecnológicos e industriales; sin embargo se observa más en campos como la biología y la bioquímica.

Técnica Sol Gel

El método sol-gel es una técnica de síntesis química para la preparación de recubrimientos, geles, vidrios, y polvos cerámicos. En comparación con las otras técnicas de modificación de superficie, el sol-gel es un método simple, económico y eficaz para producir recubrimientos de alta calidad. [7]

Las principales características de esta técnica incluyendo su bajo coste son las siguientes: alta adherencia a la superficie, alta estabilidad química, uniformidad de la película y baja temperatura de sinterización.

El proceso sol-gel describe la síntesis de una red polimérica inorgánica de óxidos metálicos a través de las reacciones químicas de hidrólisis y condensación (según sea el caso) de precursores moleculares sintéticos. [8]

Para la elaboración del sol gel, existen dos métodos para la obtención de este:

1. El primero conocido como "Condensación" se basa en el crecimiento de agregados mediante agrupación de partículas de tamaño iónico o molecular hasta alcanzar la magnitud coloidal, donde el crecimiento rápido de estos juega un papel importante debido a que, debe evitarse puesto que pueden formar coloides; en otras palabras, consiste en el uso de materia prima en forma de partículas coloidales, por ejemplo, las arcillas (coloides naturales), el ácido silícico, ácido vanádico y fosfatos.

Durante este proceso debe producirse un estado de sobresaturación por lo que se debe evitar la precipitación de sustancias. El tamaño de las partículas será variable si los núcleos son formados durante la condensación pero de existir alguno al principio del proceso terminan siendo uniforme en la mayoría de los casos. Este también dependerá del grado de sobresaturación, el número de núcleos presentes y la velocidad con que el soluto emigre a los mismos. El resultado dependerá de las condiciones que determinan y rigen el proceso, y la condensación puede producir un precipitado o una disolución coloidal y de llegar a evaporar el líquido a partir se obtiene un gel.

La formación para este caso está relacionado con el carácter ácido del esqueleto molecular o más bien con el potencial electrocinético (diferencia de potencial en la capa difusa formada alrededor de la partícula coloidal por iones de carga opuesta), el cual representa interacciones electroestáticas entre partículas y que regula la

floculación (agrupación de partículas y su separación del líquido como precipitado) y gelación. [9]

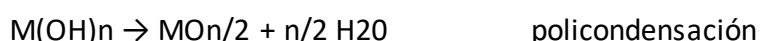
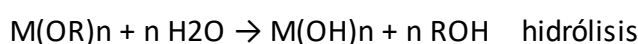
El PH influye sobre la solubilidad y estabilidad del sol. Para estos materiales, la transición Sol-Gel puede ser reversible bajo ciertas condiciones de concentraciones y PH.

2. El segundo método se basa en la hidrólisis o policondensación de alcóxidos. [10]

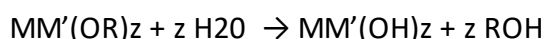
Un alcóxido es un compuesto de fórmula $M(OR)_n$, donde M es el catión y -OR es un radical proveniente de un alcohol.

La hidrólisis del alcóxido o la mezcla de varios de este compuesto, normalmente se realiza en una solución de alcohol o hexano lo que permite generar una estructura polimérica. [11]

Un mecanismo simple de la hidrólisis - policondensación es:



Si son dos alcóxidos, se forma un alcóxido doble antes de llevarse a cabo la hidrólisis. Este, es más estable que los alcóxidos por separado y al serlo resulta más lenta y por lo tanto más controlable la etapa de hidrólisis.



Esta reacción lleva a una solución homogénea, excepto si ocurre una policondensación preferencial de uno de ellos. Esto permite que, en el estado líquido, en escala molecular, una distribución homogénea de los varios elementos (M, M', M'', etc.), es decir una distribución estequiométrica homogénea final. [12]

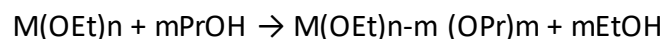
Las condiciones del proceso de gelificación, el cual se caracteriza por la formación de una fase continua, compuesta por una matriz porosa interconectada extendida a todo el volumen de la dispersión coloidal y que retiene mecánicamente al solvente en su interior, influye sobre la estructura, el volumen de poro y el tamaño de poro de gel. Por lo tanto estas propiedades dependen de factores como la razón agua/alcóxido, concentración y naturaleza química de los alcóxidos.

Se pueden distinguir dos posibilidades o caminos, dependiendo de la razón agua/alcóxido y el tiempo de hidrólisis:

- Una hidrólisis lenta involucrando una razón agua/alcóxido baja (poca agua, razón <1 molar). Este proceso lleva, pasando por un polímero gel, a muestras monolíticas y es estudiado extensamente para formar composiciones vítreas (glass-forming compositions) y óxidos mixtos estequiométricos.
- Una hidrólisis rápida con gran exceso de agua (razón >>1) lleva a la precipitación de polvos (polvos de gel), los cuales pueden ser densificados bajo presión y a temperatura ambiente.

Los alcóxidos son muy sensibles a la humedad, es por ello que la hidrólisis para la formación del gel es llevada a cabo usando metanol, etanol, propanol o (ciclo) hexano como un solvente mutuo para los diferentes líquidos inmiscibles (1-20 mol de solvente por mol de alcóxido). [13]

Si la cadena del alcohol usado como solvente es diferente a la del alcóxido, ocurre una transesterificación, este modifica la hidrólisis – policondensación a:



Para la formación de gel bajo este método, la transición Sol-Gel no es reversible, caso contrario al método por condensación.

En resumen, en el caso de condensación el gel es formado por interacción de cargas entre las partículas y en la hidrólisis el gel es formado por una reacción de dos etapas: una de hidrólisis y una ulterior de policondensación.

El proceso Sol Gel se puede esquematizar en la siguiente figura: [14]

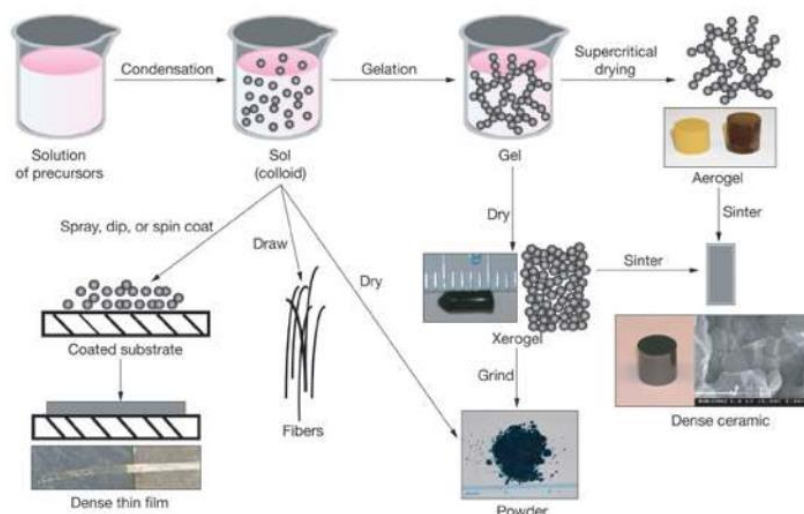


Figura N° 3. Esquema general del proceso Sol Gel y opciones de su procesamiento.

“...Los procesos sol-gel presentan ventajas sobre las técnicas tradicionales de producción de cerámicos que descansan en el uso de precursores moleculares sintéticos (especialmente alcóxidos) y solventes, y en la química del proceso. Estas ventajas son:

- Fuente de alta pureza, uniforme y reproducible de materias primas
- Control composicional y microestructural del material y mezcla homogénea a nivel molecular de los componentes.
- Producción de partículas de tamaño submicrómico (típicamente entre 20 y 50 Å).
- Alta reactividad de las partículas, resultado de su tamaño, microestructura (amorfa o cristalina), naturaleza de su superficie y sitios reactivos para la condensación.
- Ruta de síntesis de materiales reproducible y controlable...”[15]

En este proyecto, se evaluaron dos soluciones Sol Gel, el ISO-BTMS (*Isobutyltrimethoxysilane*) y MTMS (*Methyltrimethoxysilane*). En el apartado “Parte Experimental”, se dará a conocer las concentraciones utilizadas. [16][17]

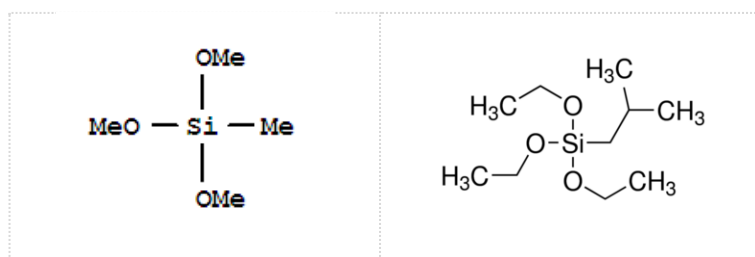


Figura N° 4. Estructura química del precursor del MTMS (lado izquierda) e ISO-BTMS (lado derecha).

Hidrofobicidad – Mojabilidad.

Es una característica que poseen las superficies de cualquier índole, el cual consiste en el balance que existe entre la energía superficial y de la intercara entre líquidos y sólidos, donde se da lugar a una mayor o menor mojabilidad.

La mojabilidad de una superficie dependerá del balance entre las tres tensiones superficiales que se generan las cuales son, la tensión superficial del líquido, la del sólido y la existente entre ambas superficies en contacto; dando lugar a un “ángulo de contacto” entre 0° (mojabilidad total) y 180° (mojabilidad nula). La ecuación de Young rige este balance. [18]

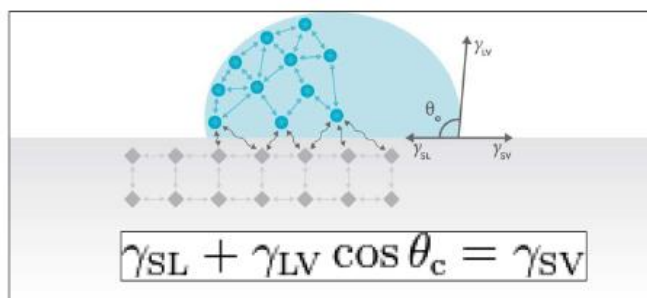


Figura N° 5. Ecuación de Young y demostración de la interacción entre intercaras.

La hidrofobicidad es un fenómeno que no solo define o describe el contacto de superficie y líquidos sino que tiene efectos en otros aspectos, técnicas o aplicaciones, por ejemplo, los recubrimientos y pinturas, la cual esta propiedad marca la buena o mala adherencia que tendrá el recubrimiento sobre el sustrato.

Otros fenómenos afectados por la energía superficial son:

- La reactividad superficial.
- La fricción y el desgaste adhesivo.
- Las técnicas de unión de sólidos.
- La auto-limpieza de una superficie.

Corrosión – Corrosión acuosa.

La corrosión se puede explicar como aquel fenómeno donde el material sufre un deterioro a consecuencia de un ataque químico en su entorno.

Este deterioro es consecuencia de una reacción química o entre el sustrato y el medio acuoso que se encuentra el mismo. La velocidad con que la corrosión crece, dependerá de varios factores, entre ellos la temperatura, la concentración de los reactivos y el tipo material afectado, estos como principales; también existen otros agentes que aceleran este fenómeno como lo son el esfuerzo mecánico y la erosión, pero solo tendrán presencia dependiendo de la aplicación que tenga la pieza. [19]

Existen varios tipos de corrosión, y en su mayoría ocurren en medios acuosos o simplemente en presencia de partículas de agua y oxígeno, por lo que normalmente se conoce como corrosión acuosa. Esta consiste en el deterioro del material principalmente por un ataque electroquímico, es decir, los metales tienen electrones libres que son capaces de establecer pilas electroquímicas dentro de los mismos, la cual esta reacción exige un electrolito

conductor, cuyo soporte es habitualmente el agua, siendo esto el principal agente junto con la atmosfera quien corroe a muchos metales, aunque también pueden ser afectados directamente por ataques químicos utilizando soluciones químicas. [20]

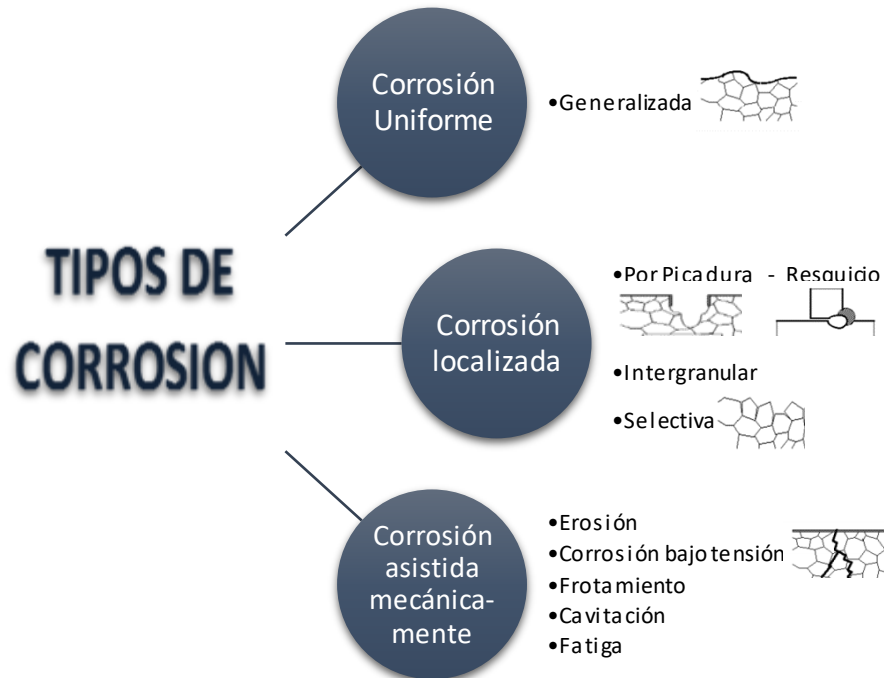


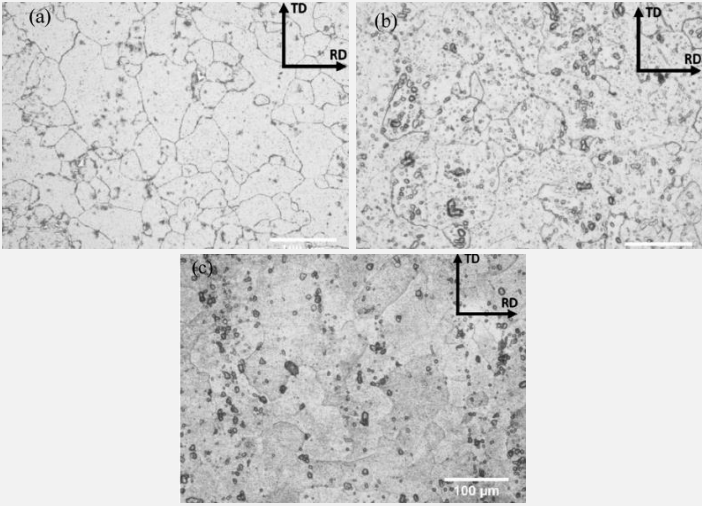
Figura N° 6. Esquema de tipos de corrosión.

Tanto los materiales cerámicos como los polímeros no sufren de corrosión pero pueden descomponerse o ser deteriorados directamente con ataques químicos. [21]

Este efecto de deterioro es una causa fundamental a evitar en los cálculos y diseños de piezas en aplicaciones tales como en la aeronáutica, naval, estructurales entre otros. De prevenir este fenómeno significa prolongar el tiempo de servicio de una pieza o estructura, disminuir su mantenimiento, diseñar con menor costo para un tiempo definido de servicio, impedir accidentes que pueden provenir de fracturas súbitas, etc.

Sustrato AA6061-T6.

El sustrato de escogido para las pruebas es una aleación de aluminio usada en aplicaciones aeronáuticas. Las especificaciones de este metal se describirán en la siguiente tabla [22]:

DESCRIPCIÓN DE LA ALEACIÓN	
1. Designación en los principales sistemas normativos	<p>Designación: 6061</p> <p>Condición: T6 (Solución tratada térmicamente y envejecida artificialmente)</p> <p>UNS: A96061</p> <p>EN: EN AW-6061 (EN AW-Al Mg1SiCu)</p>
2. Composición	<p>Al (aluminio): 95.9 - 98.6%</p> <p>Cr (cromo): 0.04 - 0.35%</p> <p>Cu (cobre): 0.15 - 0.4%</p> <p>Fe (hierro): 0 - 0.7%</p> <p>Mg (magnesio): 1%</p> <p>Mn (manganeso): 0 - 0.15%</p> <p>Si (silicio): 0.4 - 0.8%</p> <p>Ti (titanio): 0 - 0.15%</p> <p>Zn (zinc): 0 - 0.25%</p> <p>Otros: 0 - 0.15%</p>
3. Microestructuras habituales	<p>Ejemplo de la microestructura del aluminio 6061-T6 recocidas a: (a) 300°C por 50min, (b) 450°C por 8 horas y (c) 580°C por 8 horas, muestras tomadas por un microscopio óptico. [23]</p> 

4. Propiedades mecánicas de referencia

Densidad: 2.67-2.73 gr/cm³

Módulo de Young: 68-74 GPa

Módulo de Flexión: 68-74 GPa

Módulo de corte: 25-27 GPa

Módulo de volumen: 65-72 GPa

Ratio de Poisson: 0.325-0.335

Factor de forma: 27

Límite elástico: 193-290 MPa

Esfuerzo de tracción: 241-320 MPa

Esfuerzo de compresión: 207-290 MPa

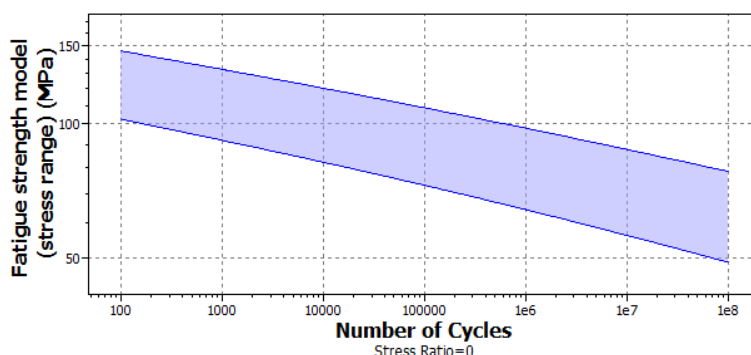
Módulo de ruptura: 193-290 MPa

Elongación: 12-17 %

Dureza: 95-105 HV

Resistencia a la fatiga a 10⁷ ciclos: 90-100 MPa

Modelo de resistencia a la fatiga (rango de tensión): 56.4 – 87.8 MPa



Tenacidad: 33-35 MPa.m^{0.5}


Coefficiente a la pérdida mecánica (tan delta): 0.0001 - 0.002

5. Otras propiedades relevantes

Propiedades térmicas:

- Punto de fusión: 580 – 650 °C
- Máxima temperatura de servicio: 110-170 °C
- Mínima temperatura de servicio: -273°C
- Conductividad térmica: 152-169 W/m°C
- Calor específico: 878-914 J/kg°C
- Coeficiente de expansión térmica: 22.7-23.9 μ strain/°C

	<ul style="list-style-type: none">- Calor latente de fusión: 384-393 kJ/kg <p><i>Propiedades eléctricas:</i></p> <ul style="list-style-type: none">- Resistencia eléctrica: 3.9-4.1 μohm.cm- Potencial galvánico: -0.79- -0.71 V <p><i>Otras propiedades:</i></p> <ul style="list-style-type: none">- No es inflamable- Es opaco- Durabilidad con respecto al contacto con:<ul style="list-style-type: none">• Agua: excelente• Agua salada: aceptable• Ácidos débiles: excelente• Ácidos Fuertes: excelente• Líquidos alcalinos débiles: aceptable• Líquidos alcalinos fuertes: no recomendado• Solventes orgánicos: excelente• Radiación UV: excelente• Oxidación a 500°C: no recomendable																																																								
6. Tratamientos térmicos y mecánicos de aplicación	<p>Permite aplicar diferentes tipos de tratamientos térmicos como revenidos, temple, envejecido, recocidos, y mecánicos como extrusiones, trefilados, forjados y laminados, todo dependerá de la aplicación que se requiera.</p> <p>Optima conformación con el frío.</p> <p>Excelentes características para soldadura fuerte y al arco.</p> <table><tr><th>Proceso</th><th>Clasificación</th><th>Proceso</th><th>Clasificación</th></tr><tr><td><u>Soldabilidad:</u></td><td></td><td><u>Maquinabilidad (Temple T6)</u></td><td></td></tr><tr><td>Electrón Beam</td><td>A</td><td>Corte de viruta</td><td>C</td></tr><tr><td>Gas Inerte (TIG o MIG)</td><td>B</td><td>Brillo de sup. mecanizada</td><td>A</td></tr><tr><td>Por resistencia</td><td>B</td><td></td><td></td></tr><tr><td>Brazing</td><td>B</td><td></td><td></td></tr><tr><td><u>Embutido Profundo</u></td><td></td><td><u>Resistencia a la corrosión</u></td><td></td></tr><tr><td>Recocido</td><td></td><td>Agentes atmosféricos</td><td>A</td></tr><tr><td>Semi duro</td><td></td><td>Ambiente marino</td><td>B</td></tr><tr><td>Duro</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td><u>Repujado</u></td><td></td><td><u>Anodizado</u></td><td></td></tr><tr><td>Temple 0</td><td></td><td>Protección</td><td>A</td></tr><tr><td></td><td></td><td>Brillante</td><td>C</td></tr><tr><td></td><td></td><td>Duro</td><td>A</td></tr></table> <p>Clasificación: (A) Muy buena - (B) Buena - (C) Aceptable - (D) Pobre o No Recomendado</p>	Proceso	Clasificación	Proceso	Clasificación	<u>Soldabilidad:</u>		<u>Maquinabilidad (Temple T6)</u>		Electrón Beam	A	Corte de viruta	C	Gas Inerte (TIG o MIG)	B	Brillo de sup. mecanizada	A	Por resistencia	B			Brazing	B			<u>Embutido Profundo</u>		<u>Resistencia a la corrosión</u>		Recocido		Agentes atmosféricos	A	Semi duro		Ambiente marino	B	Duro				<u>Repujado</u>		<u>Anodizado</u>		Temple 0		Protección	A			Brillante	C			Duro	A
Proceso	Clasificación	Proceso	Clasificación																																																						
<u>Soldabilidad:</u>		<u>Maquinabilidad (Temple T6)</u>																																																							
Electrón Beam	A	Corte de viruta	C																																																						
Gas Inerte (TIG o MIG)	B	Brillo de sup. mecanizada	A																																																						
Por resistencia	B																																																								
Brazing	B																																																								
<u>Embutido Profundo</u>		<u>Resistencia a la corrosión</u>																																																							
Recocido		Agentes atmosféricos	A																																																						
Semi duro		Ambiente marino	B																																																						
Duro																																																									
<u>Repujado</u>		<u>Anodizado</u>																																																							
Temple 0		Protección	A																																																						
		Brillante	C																																																						
		Duro	A																																																						

APLICACIONES Y SUMINISTRO	
7. Aplicaciones habituales	<p>Equipos de transporte, estructuras pesadas, usos marinos, tuberías, muebles, puentes, ferrocarril, torres, pilones.</p> 
8. Indicaciones de trabajo	<p><i>Procesamiento del material con respecto a energía:</i></p> <p>En laminación y forja: 6.03-6.67 MJ/kg</p> <p>Extrusión: 11.8-13 MJ/kg</p> <p>Trefilado de alambres: 43.4-48 MJ/kg</p> <p>Triturado para polvo: 22.2-24.6 MJ/kg</p> <p>Vaporización: 15500-17100 MJ/kg</p> <p>Energía de mecanizado gruesa (por unidad de peso eliminado): 1.34-1.48 MJ/kg</p> <p>Energía de mecanizado fino (por unidad de peso eliminado): 9.1-10.1 MJ/kg</p> <p>Energía de molienda (por unidad de peso extraído): 17.7-19.6 MJ/kg</p> <p>Energía de mecanizado no convencional (por unidad de peso eliminado): 155-171 MJ/kg</p> <p><i>Procesamiento del material con respecto a emisión de CO₂:</i></p> <p>En laminación y forja: 0.452-0.5 kg/kg</p> <p>Extrusión: 0.884-0.977 kg/kg</p> <p>Trefilado de alambres: 3.25-3.6 kg/kg</p> <p>Triturado para polvo: 1.78-1.96 kg/kg</p> <p>Vaporización: 1160-1280 kg/kg</p> <p>Energía de mecanizado gruesa (por unidad de peso eliminado): 0.1-0.111 kg/kg</p> <p>Energía de mecanizado fino (por unidad de peso eliminado): 0.682-0.754 kg/kg</p>

	<p>Energía de molienda (por unidad de peso extraído): 1.33-1.47 kg/kg</p> <p>Energía de mecanizado no convencional (por unidad de peso eliminado): 11.6-12.8 kg/kg</p>
9. Suministradores en Europa y resto del mundo	<p>Entre algunos productores de este aluminio, se pueden mencionar los siguientes: COMERCIALIZADORA GM UNIVERSAL (México), FUNDIALUMINIOS (Colombia), EXTRUAL (España), GENG SHEANG INDUSTRIAL CO (República de China), SAPA GROUP (España), AIRCRAFTMATERIALS (UK).</p>
10. Formas de suministros habituales	<p>Barra, tubo, planchas, chapas, alambre, perfiles varios.</p>
11. Precios	<p>2.39 - 2.63 USD/kg</p> <p>* Los precios de las aleaciones de aluminio fluctúan mucho y dependen del tamaño del lote, el tamaño de la unidad, los métodos de formación, etc.</p>
12. Consideraciones medioambientales	<ul style="list-style-type: none"> - Es reciclable. - Energía necesaria para reciclarlo: 33.4-37 MJ/kg - Emisión de CO₂: 2.63-2.91 kg/kg - Fracción de reciclado en suministro de corriente: 40.5-44.7 kg/kg - Pérdida de propiedades al reciclarlo (downcycle): Si - Combustión para recuperación de energía: No es posible. - Relleno sanitario: Utilizable. - Biodegradable: No. - Es un recurso renovable: No.

Tabla N° 1. Características del Aluminio 6061-T6.

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se entiende por experimentación a la aplicación de un conjunto de operaciones o procedimientos manipulados de tal forma que proporcionan información no ambigua sobre el fenómeno que se trata de estudiar. Por lo tanto, este proyecto es puramente experimental y con fines investigativos.

Esta, fue desarrollada bajo métodos de ensayos y observación directa.

Las variables presentes en la investigación, se clasificaron en dos tipos, las cuantitativas continuas las cuales fueron: temperaturas de secado en el horno y ambiente, número de capas, tiempos de inmersión, concentraciones de las soluciones, tiempos de agitación, principalmente; y las cualitativas como el aspecto superficial de las capas, color, homogeneidad y presencia de defectos.

Para el desarrollo del estudio, se utilizaron dos grupos, el Grupo 1 con probetas de vidrio, las cuales tuvieron como función ser los sustratos de pruebas y el Grupo 2, con probetas de una aleación de aluminio 6061-T6, quienes son las definitivas y las cuales sus resultados fueron analizados dando respuesta a los objetivos de este trabajo.

Descripción de las fases.

El siguiente estudio se dividió en tres fases: Fase 1. Selección y caracterización de polielectrolitos para el LbL y la solución para la técnica de Sol Gel, Fase 2. Selección y evaluación de estructuras e inhibidores, Fase 3. Ensayos de corrosión y caracterización de los recubrimientos.

En las Fases 1 y 2, se utilizaron el Grupo 1 de probetas, las de vidrio, y para la última fase, la 3, el Grupo 2, las de aluminio.

Estas Fases consisten en:

- *Fase 1: Selección y caracterización de polielectrolitos para el LbL y la solución para la técnica de Sol Gel.* En esta etapa como su nombre lo indica se realizaron la selección de las soluciones a estudiar, para ellos se realizaron análisis de espesores, rugosidad, ángulos de contacto y observación del aspecto superficial del recubrimientos.[24]

- *Fase 2: Selección y evaluación de estructuras e inhibidores.* Para esta segunda etapa, se escogieron y se probaron las estructuras y el inhibidor que se utilizará en la fase final. En esta también se determinó el número de capas deseable. Se escogió en base a la observación directa del aspecto superficial de las muestras. [25][26][27]
- *Fase 3. Ensayos de corrosión y caracterización de los recubrimientos.* Bajo los resultados y selección de las condiciones y parámetros obtenidos de las dos anteriores etapas, se realizó los recubrimientos en probetas de aluminio (Grupo 2), para luego ser probados en ensayos de corrosión y realizar los análisis y caracterizar los recubrimientos.

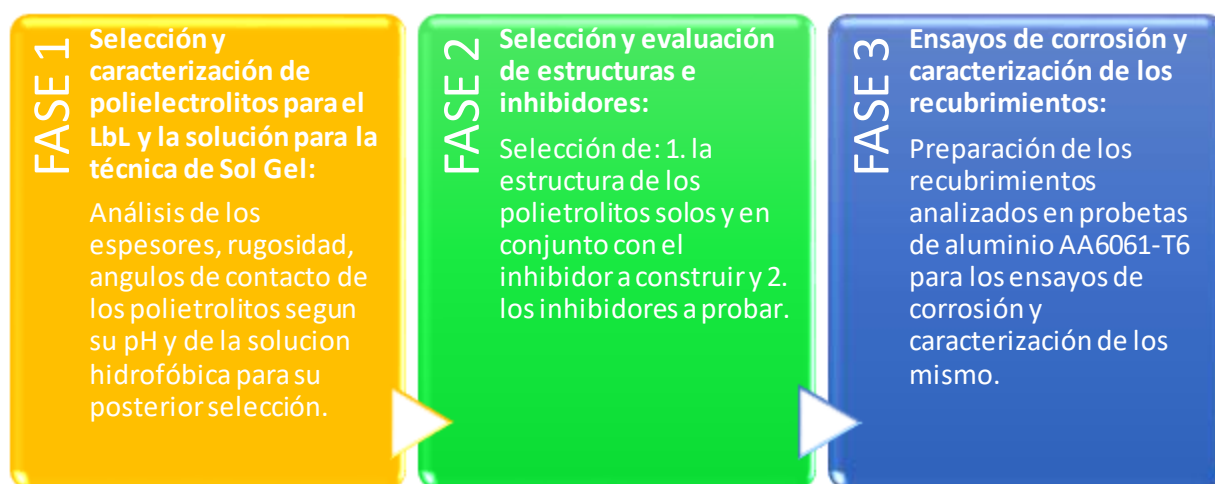


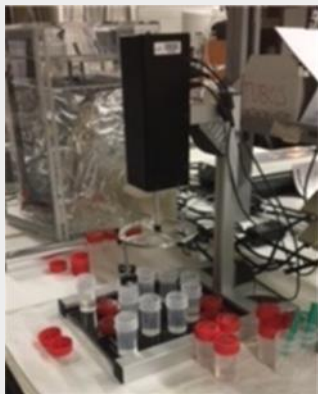


Figura N° 7. Esquema de las fases del proyecto.
Fuente propia.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección se presentará inicialmente los equipos y materiales utilizados en todo el proyecto para luego mostrar el desarrollo completo de cada fase, las cuales fueron descriptas brevemente junto a la metodología utilizada.

Equipos y materiales.

Equipos.

Nombre	Uso	Imagen
Rotatory Dip-Coater	Equipo usado para construir por medio de vía húmeda o inmersión el recubrimiento en el sustrato.	
Tensiómetro digital	Equipo que mide los ángulos de contacto para determinar la hidrofobicidad de un sustrato.	
Horno	Para el secado de los sustratos por medio de la temperatura.	

pH-metros digital	Determina el pH de las soluciones. Instrumento integrado al Rotatory Dip-Coater	
Agitadores magnéticos	Para mezclar las soluciones.	
AFM	Microscopio de Fuerza Atómica para la determinación de los espesores y rugosidad de los sustratos por debajo de la micra.	
Potenciómetro (AutoLab y VoltaLab)	Equipo para medir la capacidad de conductividad, respuesta ante la corrosión inducida y otros ensayos en sustratos o recubrimientos. Está compuesto por un contra-electrodo, alambre de platino y los conectores de trabajo y referencia para la inducción de la corriente.	

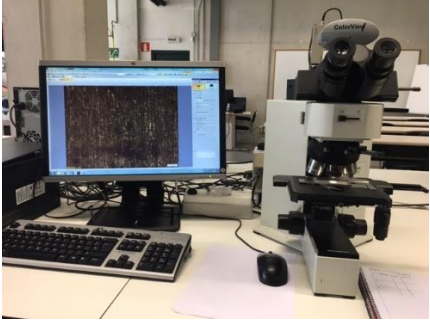

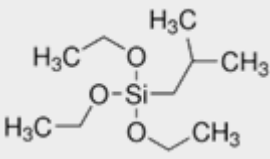
Microscopio óptico	Equipo usado para observar y obtener imágenes de las muestras pasadas por los ensayos de corrosión por picadura y por el durómetro de lápices.	
Durómetro de lápices	Herramienta para medir la dureza del recubrimiento mediante el uso de lápices. La medida del mismo es referencial, subjetiva y no cuantitativa.	

Tabla N° 2. Equipos usados para el desarrollo del proyecto.
Fuente propia.

Materiales.

Nombre	Uso	Concentraciones/Imagen
PAH ⁺ (polialilamina hidroclorada)	Polielectrolito de carga positiva para el recubrimiento y futuro portador del inhibidor en una de las configuraciones de capas ensayadas.	10mM mezclado en agua ultra pura.
PSS ⁻ (poliestireno sulfonado)	Polielectrolito de carga negativa para activar el enlace electrostático con la otra solución.	10mM mezclado en agua ultra pura.
Sol gel ISO-BTMS (Isobutyltrimetho xysilane)	Sol gel utilizado para la última capa del recubrimiento y quien da la propiedad de hidrofobicidad en el sustrato.	Solución a base de: ISO-BTMS, Etanol y H ₂ O. 



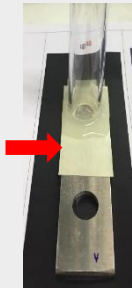
Sol gel MTMS (Methyltrimethoxysilane)	Sol gel utilizado para la última capa del recubrimiento y quien da la propiedad de hidrofobicidad en el sustrato.	Solución a base de: MTMS, Etanol y H ₂ O. $\begin{array}{c} \text{OMe} \\ \\ \text{MeO} - \text{Si} - \text{Me} \\ \\ \text{OMe} \end{array}$
H ₂ O ultra pura	Para los lavados después de cada inmersión en los polielectrolitos.	-
NaCl (Cloruro sódico)	Es la solución que simula el medio acuoso corrosivo durante los ensayos de corrosión.	Al 0.03 molar en agua ultra pura.
Portas de vidrio	Inicialmente utilizadas para estudiar el comportamiento de las capas realizadas. Dimensiones: - 7,50 x 2,50 x 0,10cm - Bordes de 90°	
Sustrato de aleación de aluminio	Para la evaluación final del recubrimiento ante un medio corrosivo. Aleación: AA6061-T6 Dimensiones: - 11,00 x 2,55 x 0,25cm - Bordes de 90°	 *Ver especificaciones en el apartado "Estado del Arte" pág. 8.
Pegatinas para el ensayo de corrosión	Utilizadas para aislar el área de trabajo en los ensayos de corrosión. Dimensión del área: 1cm de diámetro.	

Tabla N° 3. Materiales usados para el desarrollo del proyecto.
Fuente propia.

FASE 1

Selección y caracterización de polielectrolitos para el LbL y la solución para la técnica Sol Gel.

Caracterización y selección de polielectrolitos para el LbL

Para esta fase se decidió variar el pH de las soluciones, debido a que en previas investigaciones [28][29], este parámetro influye sobre el espesor y rugosidad del recubrimiento. Para ello, se realizaron las siguientes combinaciones [Solución: # pH / Solución: # pH]:

1. [PAH: 3 / PSS: 3]
2. [PAH: 5 / PSS: 5]
3. [PAH: 9 / PSS: 9]
4. [PAH: 9 / PSS: 5]
5. [PAH: 5 / PSS: 9]

Estas combinaciones se realizaron en probetas de vidrio para observar la variación de espesor entre veinte (20) y cuarenta (40) bicapas.

****Nota:** Los tiempos al igual que el número de inmersiones que a continuación se presentan, están fundamentados en los estudios e investigaciones anteriormente mencionados y en la experiencia y conocimiento de los tutores de este proyecto.*

Paso a paso experimental del recubrimiento con polielectrolitos.

Previo a las inmersiones para la generar el recubrimiento, las soluciones se agitaron por un día entero al momento de su elaboración y de quince (15) a treinta (30) minutos antes de su uso.

1. Preparación y limpieza de las portas de vidrio.
2. Inmersión en el PAH. Una inmersión de dos (2) minutos.
3. Lavado en H₂O ultra pura. Diez (10) inmersiones de un segundo cada una.
4. Inmersión en el PSS. Una inmersión de dos (2) minutos.
5. Lavado en H₂O ultra pura. Diez (10) inmersiones de un segundo cada una.
6. Repetición del ciclo desde el segundo paso hasta completar las 20 y 40 bicapas.

A continuación se muestra un esquema del paso a paso para la realización de recubrimiento:

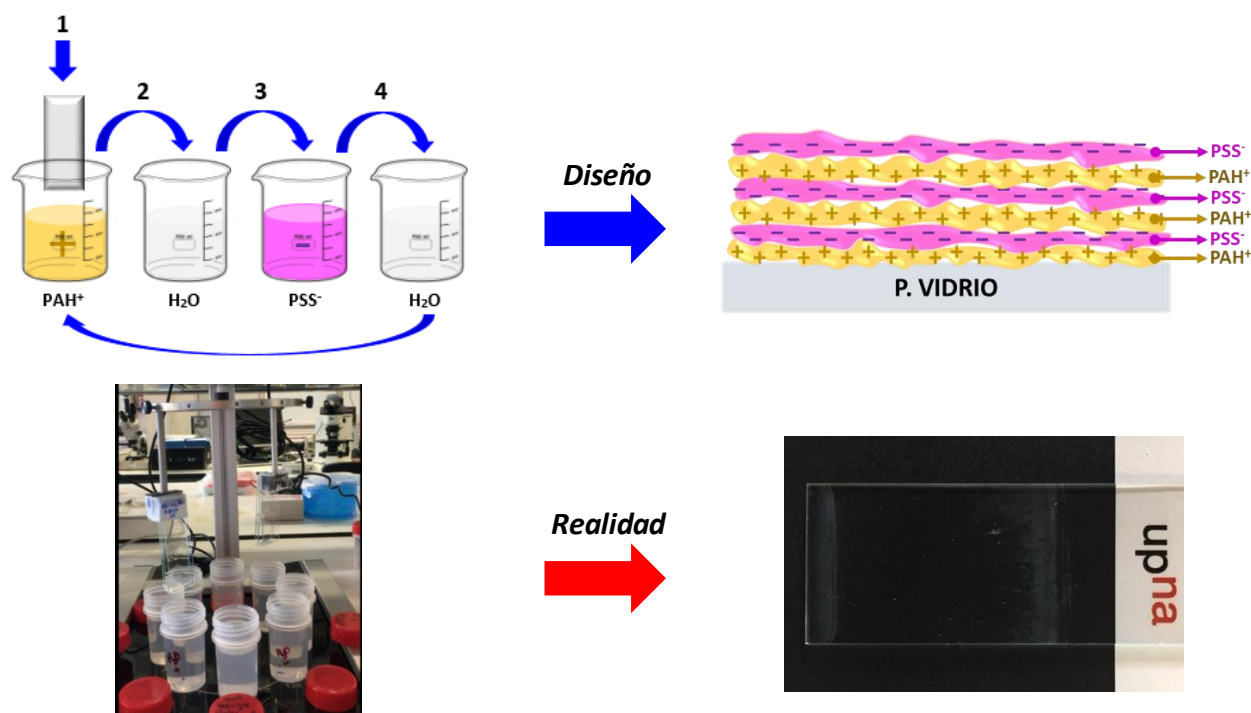


Figura N° 8. Esquema de la elaboración LbL en comparación con la imagen real.
Fuente propia.

Los parámetros colocados en el Rotatory Dip-Coater para la elaboración de las capas fueron:
Para el recubrimiento de 20 y 40 capas:

Nombre	Angulo	°/seg	Dips	Up (mm)	Down (mm)	Inm (mm/seg)	Withd (mm/seg)	Up (seg)	Down (seg)
PAH	0	15	1	10	80	1000	1500	10	120
LAV	90	15	10	10	80	2000	2000	1	1
PSS	180	15	1	10	80	1000	1500	10	120
LAV	270	15	10	10	80	2000	2000	1	1

Tabla N° 4. Secuencia para la elaboración del recubrimiento por LbL.

Esta secuencia se repitió 20 veces para una serie de probetas y luego se llevó a 40 veces con otra serie de probetas.

Caracterización de polielectrolitos.

En ellas se midieron el aspecto superficial (coloración y homogeneización), su espesor, rugosidad y la hidrofobicidad original antes de la aplicación futura del sol gel.

A continuación en la primera parte se presentan las imágenes de las probetas de vidrio donde se observan su aspecto superficial, es decir, su coloración, transparencia y homogeneización. Estas se hicieron con la aplicación de 40 bicapas de los polielectrolitos.



*Figura N° 9. Resultados del LbL de 40 bicapas.
 Fuente propia.*

Con respecto al espesor y la rugosidad, se midió con un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) por contacto. En esta sección se escogieron tres (3) probetas con las siguientes combinaciones, [PAH: 9 / PSS: 9]; [PAH: 9 / PSS: 5]; [PAH: 5 / PSS: 9]. Las cuales arrojaron los siguientes resultados:

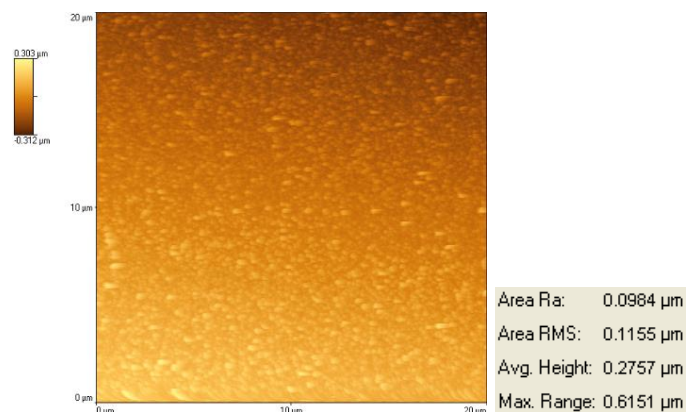
PAH: 5 / PSS: 9

La imagen de la izquierda contiene el valor de la rugosidad del recubrimiento; en este caso el promedio de las alturas de esta estructura [30] (PAH: 5 / PSS: 9) determinó $0.2967\mu\text{m}$ y un Ra de $0.1144\mu\text{m}$. En relación al espesor de las 40 bicapas, determinó un valor aproximado de $0.0991\mu\text{m}$.



PAH: 9 / PSS: 5

Bajo la misma descripción de la imagen anterior, se observa que las alturas de los picos, rugosidad, de este recubrimiento en promedio es de $0.2757\mu\text{m}$, con un Ra de $0.0984\mu\text{m}$; pero el espesor en este caso no se pudo determinar, debido a que las capas eran muy diminutas para ser calculadas por el AFM.



PAH: 9 / PSS: 9

En las siguientes imágenes se tiene que, el promedio de las alturas de $0.5352\mu\text{m}$ y su Ra de un $0.2448\mu\text{m}$ que en comparación a las anteriores muestras es más alto los valores, y su espesor revela una cifra de $0.14332\mu\text{m}$ en promedio, un poco más ancho las otras.

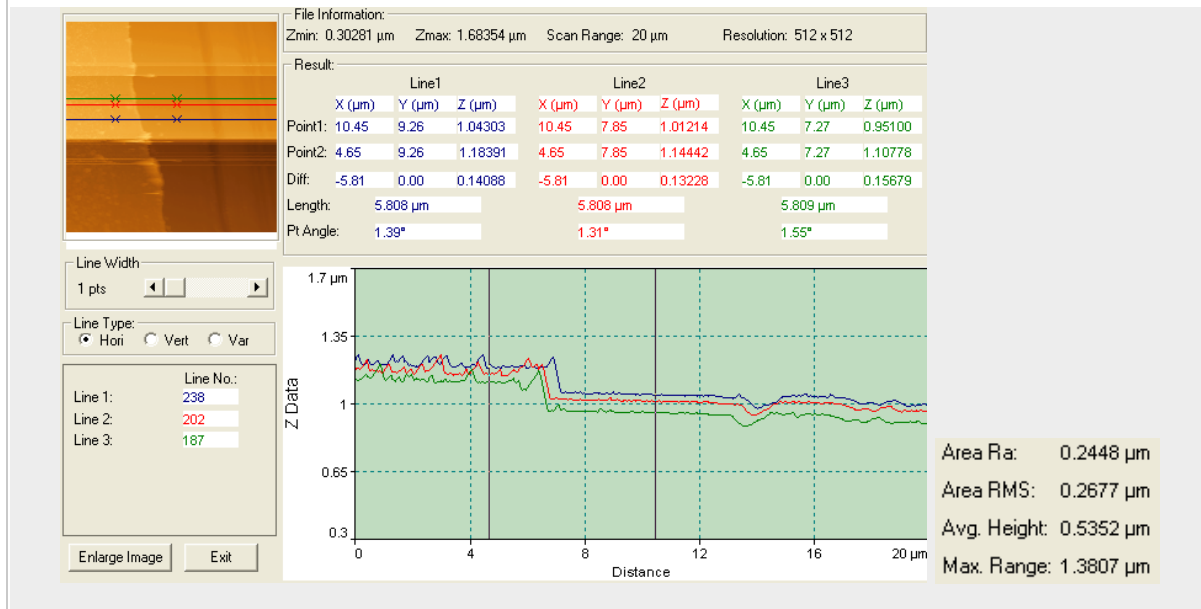


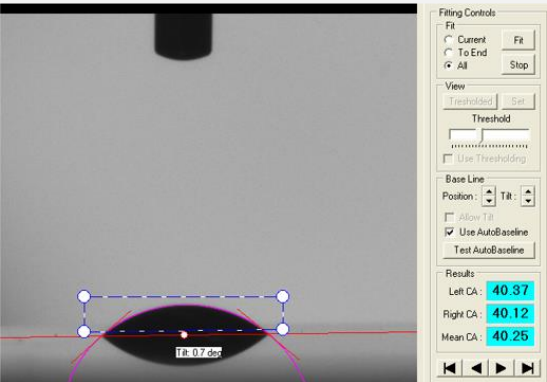
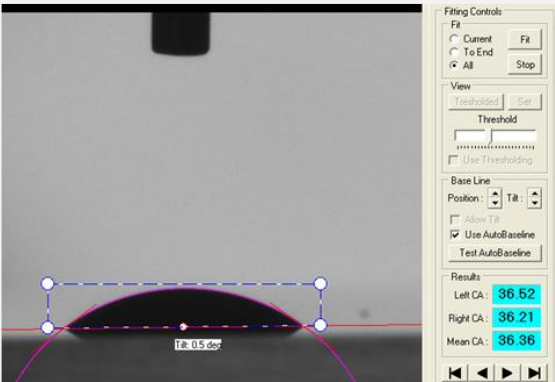

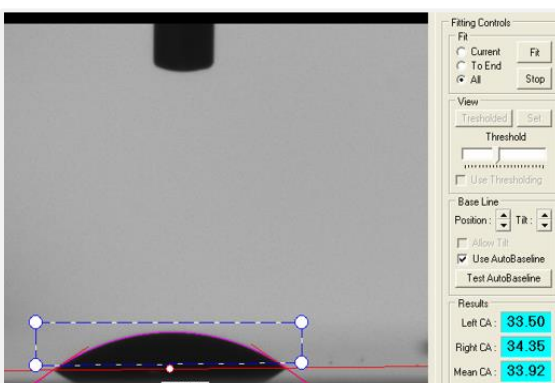
Figura N° 10. Imágenes del AFM muestras de recubrimiento 40 bicapas.
Fuente propia.

Estas imágenes confirmaron dos hipótesis planteadas en otras investigaciones; una de ellas es la interacción entre los polielectrolitos seleccionados y la segunda la influencia del pH sobre el espesor y rugosidad de las capas. [6][31][32]

Se visualiza que a pH más básicos el espesor es más ancho que para pH más ácidos, por lo que se requiere de una mayor cantidad de capas para poder ser observada en el AFM por contacto o cambiar el tipo muestreo del microscopio a modo de tapping (contacto intermitente).

Basados en esa premisa, la segunda fase del proyecto, evaluó la estructura LbL con 100 bicapas, en la sección "Fase II" se detalla más los resultados obtenidos.

En paralelo a la medición del espesor y rugosidad del recubrimiento, se procedió a la evaluación de la hidrofobicidad de las muestras con 20 bicapas. Para ello se utilizó un tensiómetro digital, previamente mencionado. Las siguientes imágenes contienen los resultados obtenidos:

Combinación	Imagen y ubicación de las gotas	Ángulos de contacto
[PAH: 3 / PSS: 3] ₂₀		<p>1. 42.33° 2. 46.03° 3. 40.25° 4. 30.38°</p> <p>Promedio: 39.75° ± 6.69°</p>
[PAH: 5 / PSS: 5] ₂₀		<p>1. 36.36° 2. 32.33° 3. 36.29° 4. 36.35°</p> <p>Promedio: 35.33° ± 2.00°</p>
[PAH: 9 / PSS: 9] ₂₀		<p>1. 38.44° 2. 34.79° 3. 34.74° 4. 33.31°</p> <p>Promedio: 35.32° ± 2.19°</p>
[PAH: 9 / PSS: 5] ₂₀		<p>1. 32.67° 2. 34.39° 3. 34.66° 4. 33.92°</p> <p>Promedio: 33.91° ± 0.88°</p>

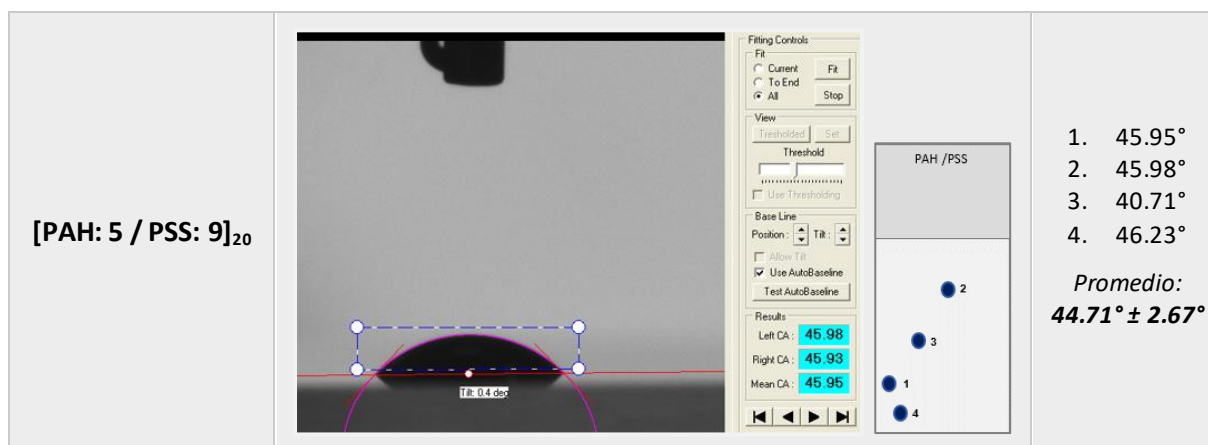


Figura N° 11. Medición del ángulo de contacto por medio de un tensiómetro digital de los recubrimientos de 20 bicapas.
Fuente propia.

El valor apreciado en la tabla anterior, se asume que no presentará variaciones indistintamente de la cantidad de capas que posea el recubrimiento, esto se debe a que el PSS tiende ser muy liso (baja rugosidad) y el PAH es quien proporcionaría la mayor rugosidad. Este factor es importante para crear un ambiente anti-corrosivo, puesto que a mayor rugosidad que presente la superficie más inhóspita se vuelve para la formación de la reacción Redox que da lugar al comienzo de la corrosión. [6][33]

Solución hidrofóbica para la técnica Sol Gel. Caracterización y selección.

En esta sección, se evaluó y seleccionó la solución hidrofóbica, entre los postulados en el proyecto (ISO-BTMS y el MTMS).

Se construyó en probetas de vidrio el recubrimiento con ambas soluciones y se evaluó la hidrofobicidad y su aspecto superficial. En los siguientes apartados se presenta el paso a paso de los parámetros utilizados para la elaboración del recubrimiento hidrófobo mediante inmersión y los resultados de la evaluación de mojabilidad de las probetas.

Paso a paso experimental de la solución hidrofóbica.

Previo a estas inmersiones y aplicación de la técnica sol gel, las soluciones se agitaron por un día entero al momento de su elaboración y antes de su uso un día más.

En esta sección se prepararon cuatro (4) portas de vidrio y se dividieron en dos grupos; el primero grupo tendrá una sola capa de cada solución, y el segundo se le colocarán seis (6) capas.

Grupo A:

1. Preparación y limpieza de las portas de vidrio.
2. Inmersión de una porta de vidrio en la solución MTMS y otra en ISO-BTMS por un tiempo de treinta (30) minutos.
3. Secado por un día a temperatura ambiente.
4. Posterior secado en horno por tres (3) horas a 100°C.

Grupo B:

1. Preparación y limpieza de las portas de vidrio.
2. Inmersión de una porta de vidrio en la solución MTMS y otra en ISO-BTMS, seis (6) veces por un tiempo de cinco (5) minutos cada sumersión.
3. Secado por un día a temperatura ambiente.

A continuación se muestra un esquema del paso a paso para la realización de recubrimiento:

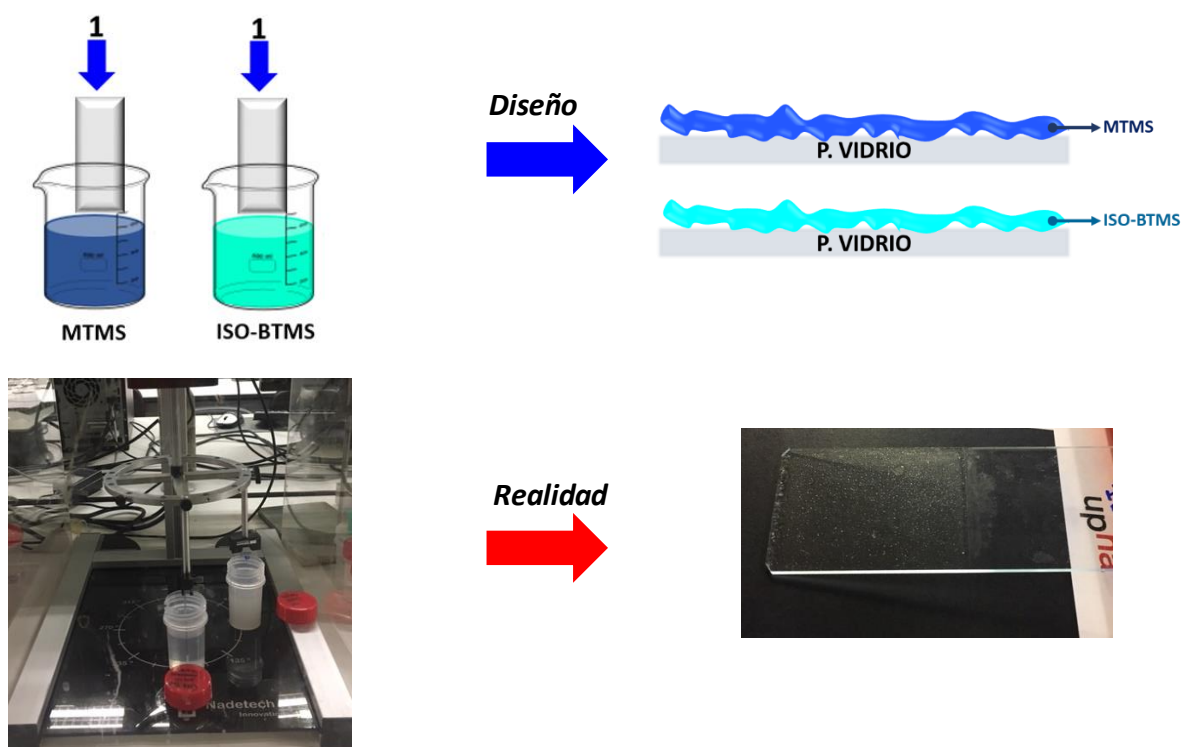


Figura N° 12. Esquema de la elaboración de la técnica Sol Gel en comparación con la imagen real del Grupo A.
Fuente propia.

Los parámetros colocados en el Rotatory Dip-Coater fueron los siguientes:

Para el sol gel ISO-BTMS_{1capa} y MTMS_{1capa}:

Nombre	Angulo	°/seg	Dips	Up (mm)	Down (mm)	Inm. (mm/seg)	Withd. (mm/seg)	Up (seg)	Down (seg)
ISO-BTMS/MTMS	0	15	1	10	80	200	300	5	1800

*Esta secuencia se realizó primero para una sola capa.

Tabla N° 5. Secuencia para la elaboración de la capa de la solución hidrófoba por la técnica Sol Gel.

Para el ISO-BTMS y MTMS de seis (6) capas, se utilizó la misma secuencia de la Tabla N°5 por el número de capas que se requería, es decir, seis veces.

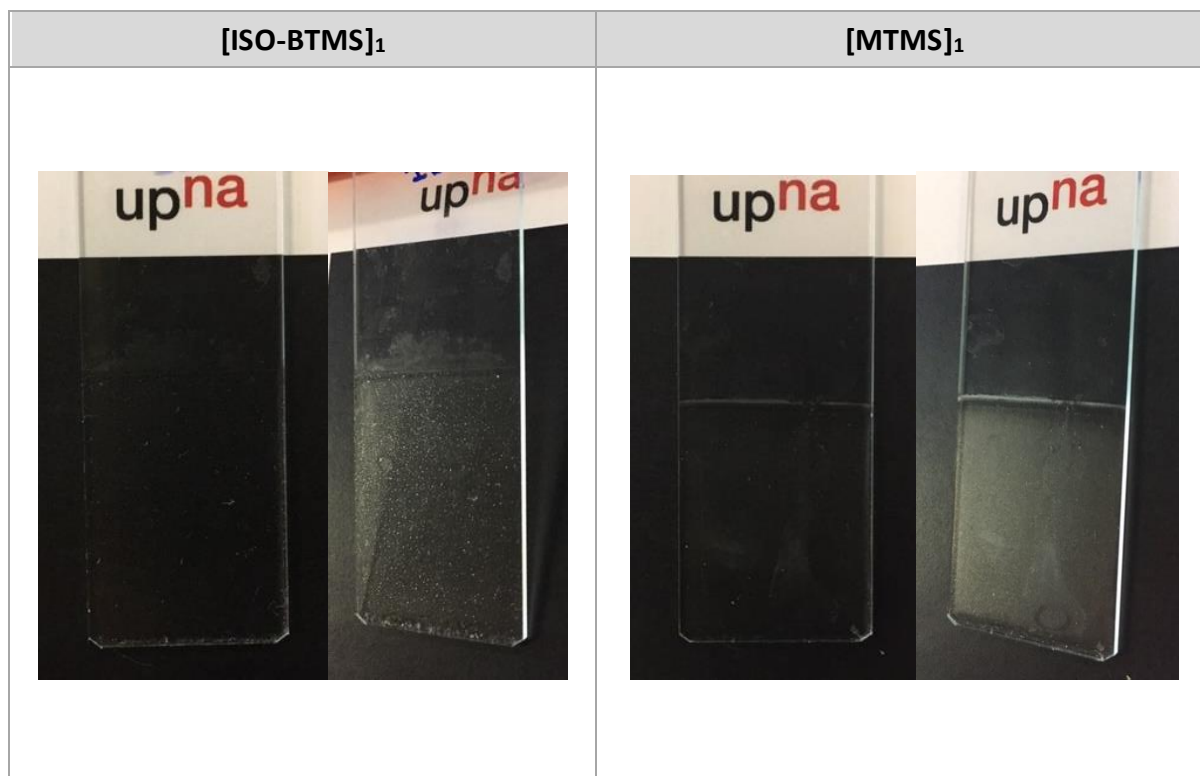
El objetivo de realizar un secado en un grupo y en el otro no es, determinar si la temperatura tiene algún efecto de activar las propiedades de hidrofobicidad de la solución o si esta no requiere del mismo y esta condición viene dada por el número de capas o el espesor.

Caracterización de la solución hidrofóbica.

Para la evaluación de esta sección, solo se caracterizó su aspecto superficial (coloración y homogeneización) y se midió su ángulo de contacto.

A continuación se presentan:

- Primera parte de imágenes: aspecto superficial.
- Segunda parte: resultados de la hidrofobicidad de los grupos de probetas.



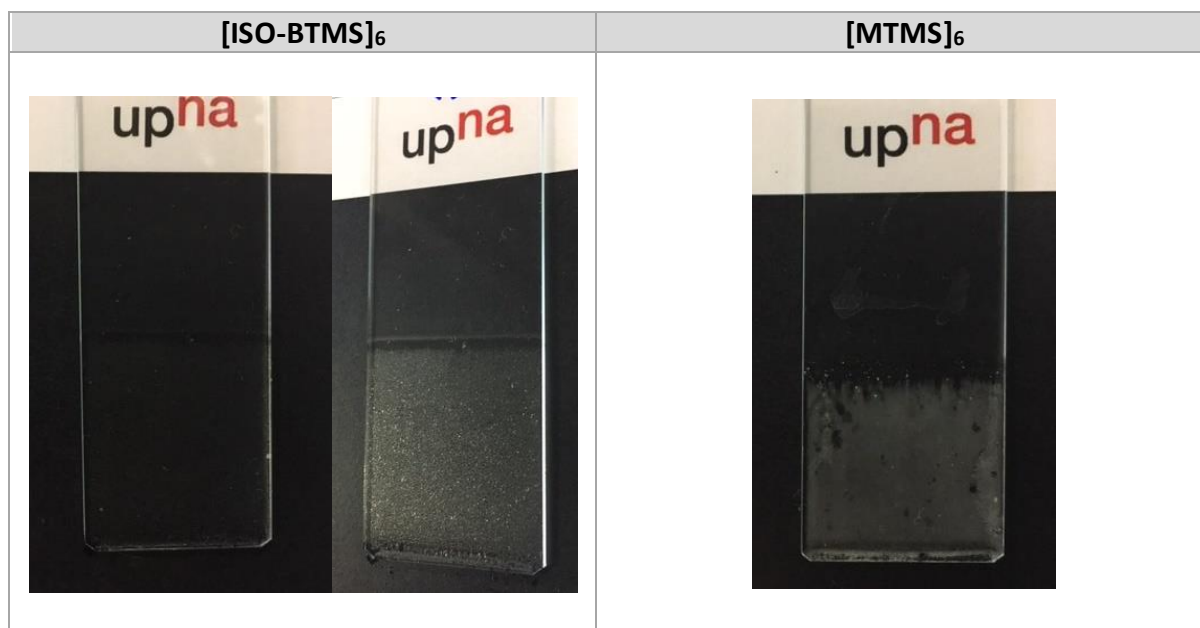
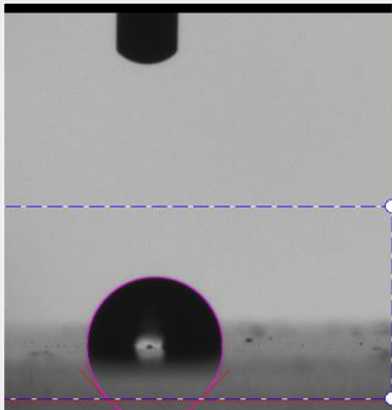


Figura N° 13. Imágenes de probetas con las soluciones MTMS e ISO-BTMS de una y seis capas.
Fuente propia.

En las siguientes imágenes se observa la hidrofobicidad que contienen las probetas de vidrio con la aplicación del sol gel con una y seis capas. Aquí se presenció que la temperatura tiene un efecto de activación en la estructura de ambos sol gel, exceptuando el caso del ISO-BTMS que con 6 capas no refleja ninguna acción hidrofóbica. [34][35]

Combinación	Imagen y ubicación de las gotas	Ángulos de contacto
[MTMS] ₁	 <div> <p>Fitting Controls</p> <p>Fit: <input type="radio"/> Current <input type="radio"/> To End <input type="radio"/> All <input type="button" value="Fit"/> <input type="button" value="Stop"/></p> <p>View: <input type="button" value="Threshold"/> <input type="button" value="Set"/></p> <p>Threshold: <input type="text"/></p> <p><input type="checkbox"/> Use Thresholding</p> <p>Base Line: <input type="text"/> Position: <input type="text"/> Tilt: <input type="text"/></p> <p><input type="checkbox"/> Allow Tilt</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Use AutoBaseline</p> <p><input type="button" value="Test AutoBaseline"/></p> <p>Results:</p> <p>Left CA: 133.46</p> <p>Right CA: 134.61</p> <p>Mean CA: 134.03</p> </div>	<p>MTMS</p> <p>1. 134.03°</p> <p>2. 125.23°</p> <p>3. 126.13°</p> <p>Promedio:</p> <p>128.46° ± 4.84°</p>

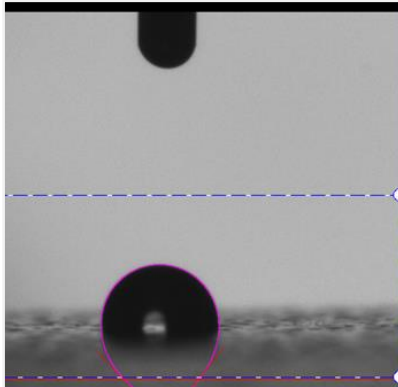
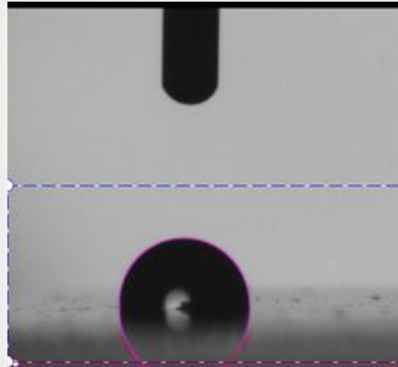
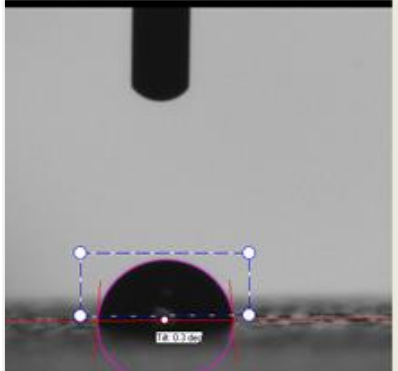
[ISO-BTMS] ₁	 <p>ISTMS</p> <p>1. 142.86° 2. 129.17° 3. 130.47°</p> <p>Promedio: 134.17° ± 7.56°</p>	
[MTMS] ₆	 <p>MTMS</p> <p>1. 128.42° 2. 135.29° 3. 107.87°</p> <p>Promedio: 123.86° ± 14.27°</p>	
[ISO-BTMS] ₆	 <p>ISTMS</p> <p>1. 86.29° 2. 78.02° 3. 67.82°</p> <p>Promedio: 77.38° ± 9.25°</p>	

Figura N° 14. Resultados de los ángulos de contacto de las soluciones MTMS e ISO-BTMS de una y seis capas.

Fuente propia.

FASE 2

Selección y evaluación de estructuras e inhibidores.

Inhibidores.

Los inhibidores escogidos para el proyecto fueron TiO_2 (dióxido de titanio) y 8-HQ (8-hidroxiquinoleína). [36]

Descripción del 8-HQ.

La 8-hidroxiquinoleína, es una oxina anfótera que se disuelve en disoluciones alcalinas como oxinato, en disoluciones ácidas como ion oxinium y en otros disolventes orgánicos etanol entre otras.

Su fórmula molecular es $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{AlN}_3\text{O}_3$ y su estructura química la siguiente:

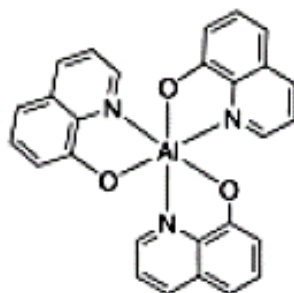


Figura N° 15. Estructura química del 8-HQ.

El hidroxiquilone o 8-HQ fue escogido por sus propiedades de auto-curado y de inhibidor ante la acción de la corrosión fundamentada según los resultados analizados en el siguiente artículo científico referenciado en la bibliografía. [28]

Este inhibidor tuvo que ser desestimado para esta investigación debido a que este solo puede ser disuelto en etanol o en un disolvente muy ácido, por lo que la aplicación sobre las capas de polielectrolitos, los cuales siempre están disueltos en una solución acuosa de agua, se vería en riesgo de ser disueltas o retiradas al momento de la inmersión. También se observa que en la documentación mencionada anteriormente y en la cual se basó para la selección de este inhibidor, que la formación del recubrimiento es bajo la técnica de aspersión/rocío (spray); adicional a estos dos justificantes, las soluciones que utilizaron para esos estudios, todas fueron a base de etanol.

Descripción del TiO_2 .

El óxido de titanio es un polvo cristalino de color blanco, muy frecuente y abundante en la corteza terrestre.

Su fórmula molecular es TiO_2 y su estructura la siguiente:

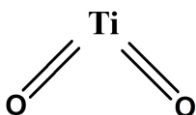


Figura N° 16. Estructura química del TiO_2 .

Entre las propiedades encontradas sobre este material se pueden mencionar las siguientes: tiene una densidad de $4,2 \text{ g/cm}^3$, su masa molar es de $79,86 \text{ g/mol}$, posee una temperatura de fusión de 1830°C y de ebullición hasta 2500°C , por ser un óxido y más de origen del titanio, es muy buen anticorrosivo, capacidad de dispersión de la luz en aplicaciones que requieren brillo y opacidad de blanco, entre otras, soluble en agua y otras soluciones. [2][37]

Adicional a eso, el titanio de por sí tiene otras propiedades que sus óxidos lo hacen una excelente elección como inhibidor como son, no es atacado por los ácidos o álcalis y reacciona primero a la presencia de oxígeno, agua, etc.

El uso del dióxido de titanio se puede observar en industrias cosméticas, farmacéuticas, cerámicas, como agente blanqueador y en la producción de pinturas y plásticos.

Al igual que para el 8-HQ, se realizó una búsqueda de referencias con el fin de testificar que este inhibidor ha sido utilizado o estudiado como anticorrosivo, entre ellos se pueden citar los siguientes. [38][39]

Basados en estos antecedentes, el estudio se desarrolló con el uso del TiO_2 como inhibidor de estudio.

Definición de estructura.

En vista de los resultados obtenidos con las 20 y 40 capas de los polielectrolitos, se decide aumentar la cantidad de capas a 100 y realizar tres tipos de configuraciones de la estructura del recubrimiento final, una de ellas no contiene el inhibidor solo se encuentran los polielectrolitos (estructura A), la segunda incluye el inhibidor junto al polielectrolito positivo (estructura B), y por último se intercala a cada 25 capas el inhibidor mezclado con el

polielectrolito positivo (estructura C), para su mejor comprensión, obsérvese en las siguientes imágenes:

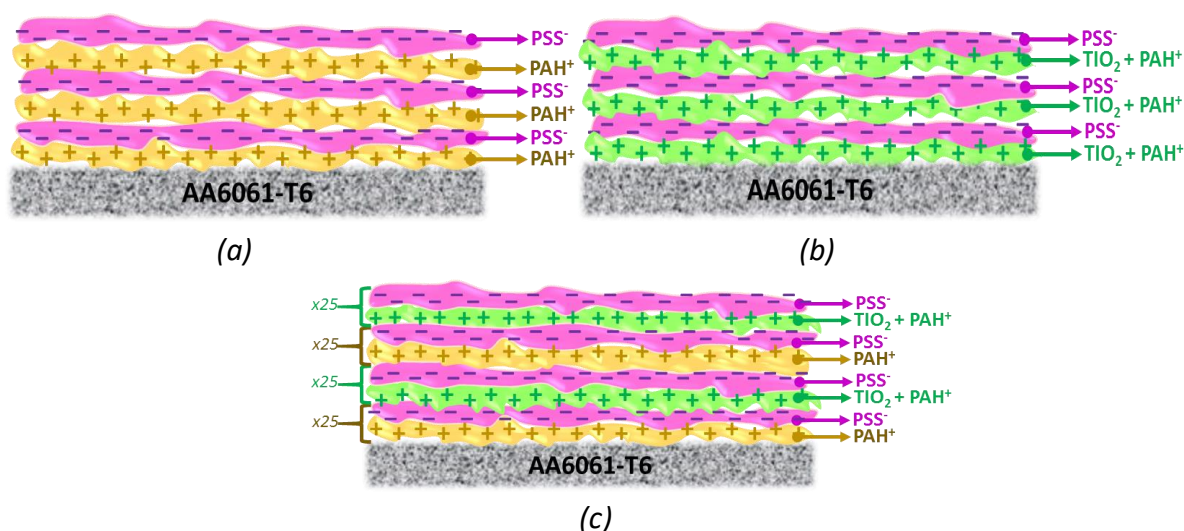


Figura N° 17. Esquema del ensamblado LbL: (a) $[PAH-PSS]_{100}$, (b) $[PAH+TiO_2-PSS]_{100}$, (c) $\{[PAH-PSS]_{25} + [PAH+TiO_2-PSS]_{25}\}_2$
Fuente propia.

Ya con las estructuras definidas para esta sección del estudio, se realizaron los ensayos igualmente que el apartado anterior con portas de vidrios.

Adicional al tipo de configuración de la estructura del recubrimiento, también se estudió el comportamiento que posee el tiempo de inmersión de los polielectrolitos sobre las capas. Para ello, a cada configuración se le realizaron dos ensayos, uno de 2 minutos y otro a 5 minutos.

El pH utilizado en los siguientes ensayos fue de 9 tanto para el PAH como para el PSS, en función de lo obtenido en la Fase I de la investigación.

A la solución que portará el inhibidor en este caso el PAH, se le agregó una cantidad aproximada de 0.6ml de Ti_2O en 40ml de este polielectrolito.

Paso a paso experimental y aspecto de las estructuras.

Para la elaboración de los recubrimientos según las estructuras definidas anteriormente, se procedió a realizar los mismos pasos hechos en la Fase I pero repitiendo el proceso 100 veces por dos (2) minutos las inmersiones en los polielectrolitos y luego otro grupo de probetas por cinco (5) minutos. A continuación se muestra los parámetros colocados en el programa del

Rotatory Dip Coater y los resultados (aspecto superficial) de cada configuración por los dos tiempos mencionados.

Para la estructura “A” de 2 minutos de inmersión los parámetros fueron:

Nombre	Angulo	°/seg	Dips	Up (mm)	Down (mm)	Inm. (mm/seg)	Withd. (mm/seg)	Up (seg)	Down (seg)
PAH ⁺	0	30	1	10	80	1000	1500	10	120
LAV ⁺	90	30	10	10	80	2000	2000	1	1
PSS ⁻	180	30	1	10	80	1000	1500	10	120
LAV ⁻	270	30	10	10	80	2000	2000	1	1

Tabla N° 6. Secuencia para la elaboración del recubrimiento por LbL de 2 minutos de inmersión.

Esta secuencia se repitió 100 veces y luego se realizó nuevamente pero a cinco (5) minutos de inmersión.

Obteniendo los siguientes resultados:

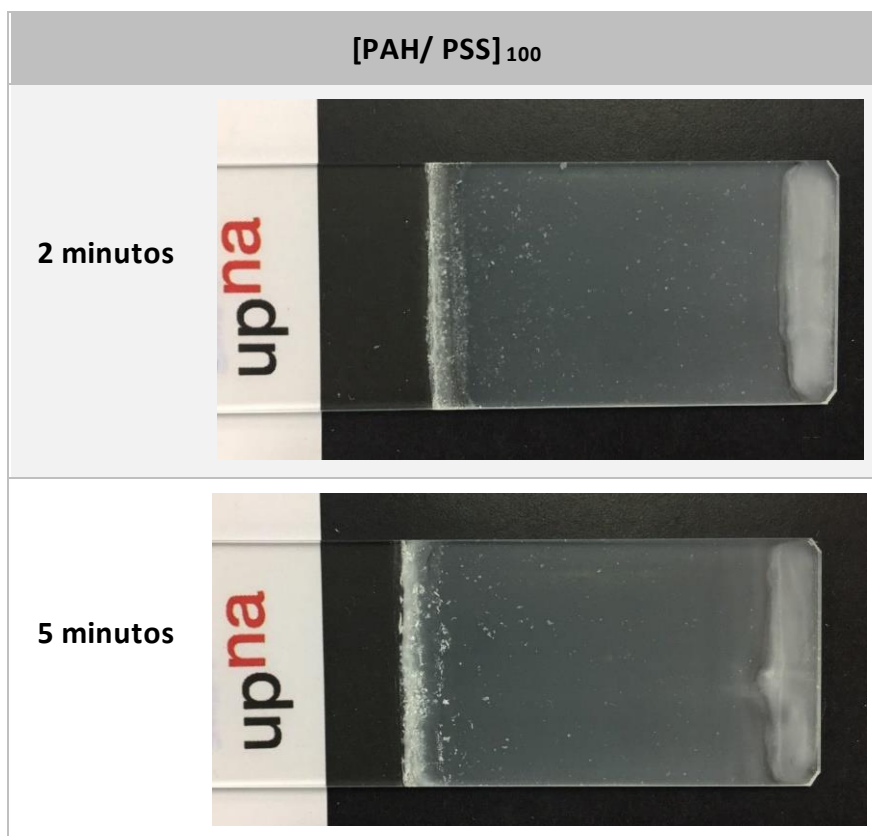


Figura N° 18. Recubrimiento de la configuración “A” ([PAH/ PSS]) de 100 capas.
Fuente propia.

Comportamiento del aspecto superficial cada 25 capas a 2 minutos de inmersión:

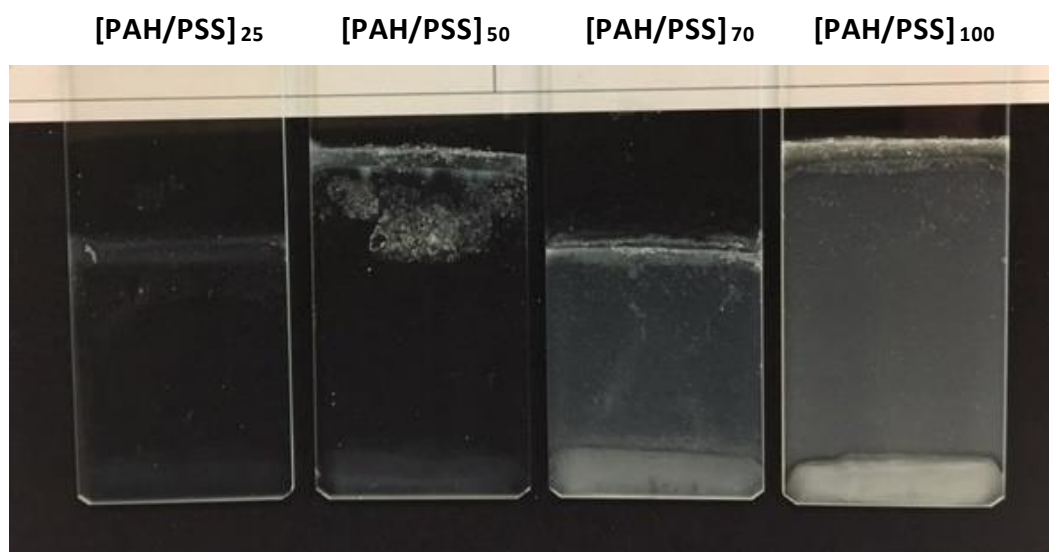


Figura N° 19. Comportamiento de la configuración "A" de 2 minutos de inmersión a cada 25 capas.
Fuente propia.

Para la estructura "B" de 2 minutos de inmersión los parámetros fueron:

Nombre	Angulo	°/seg	Dips	Up (mm)	Down (mm)	Inm. (mm/seg)	Withd. (mm/seg)	Up (seg)	Down (seg)
PAH ⁺ + TiO ₂	0	30	1	10	80	1000	1500	10	120
LAV ⁺	90	30	10	10	80	2000	2000	1	1
PSS ⁻	180	30	1	10	80	1000	1500	10	120
LAV ⁻	270	30	10	10	80	2000	2000	1	1

Tabla N° 7. Secuencia para la elaboración del recubrimiento por LbL con el inhibidor mezclado con el PAH.

Esta secuencia se repitió 100 veces y luego se realizó nuevamente pero a cinco (5) minutos de inmersión.

Obteniendo los siguientes resultados:

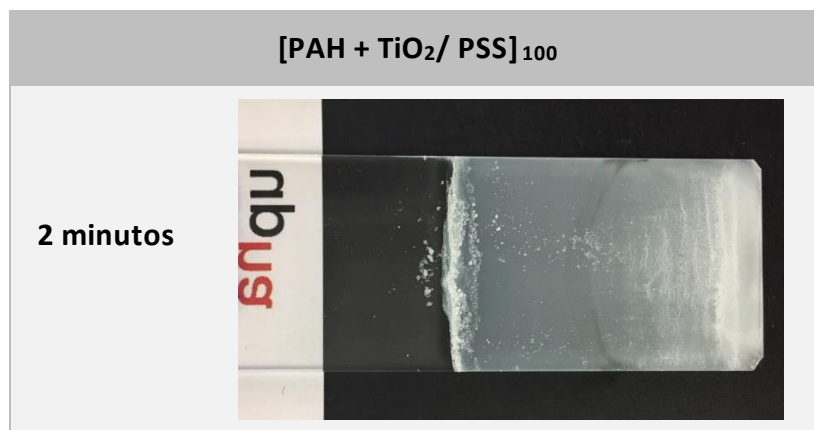




Figura N° 20. Recubrimiento de la configuración "B" ($[PAH+TiO_2/PSS]$) de 100 capas.
Fuente propia.

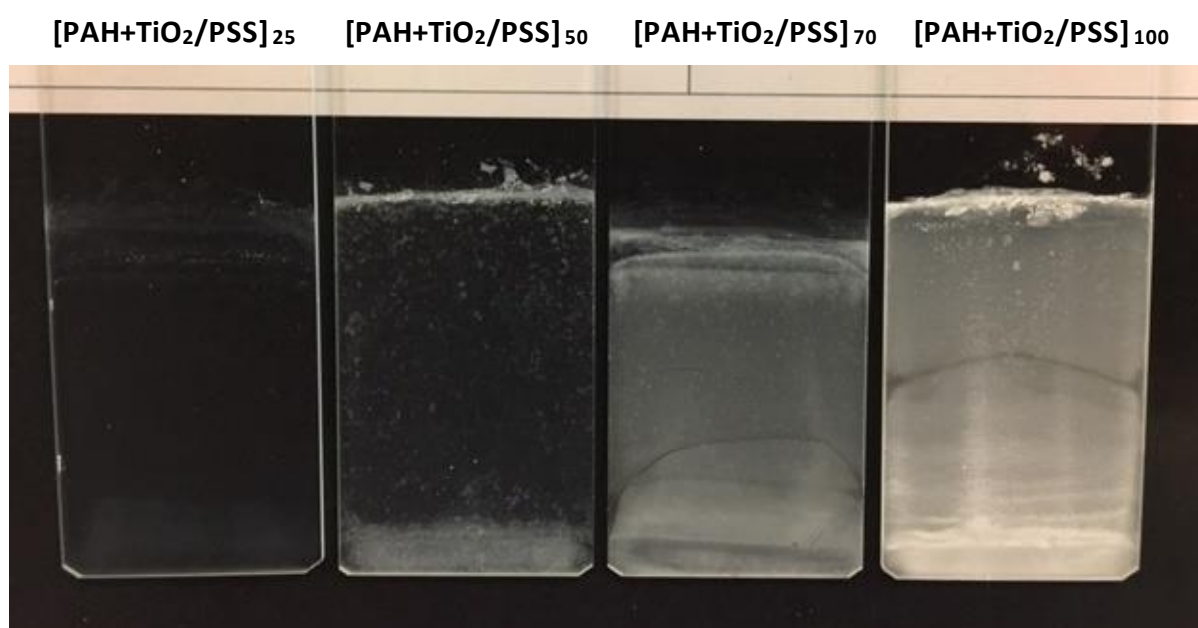


Figura N° 21. Comportamiento de la configuración "B" de 2 minutos de inmersión a cada 25 capas.
Fuente propia.

Para la estructura "C" de 2 minutos de inmersión, los parámetros dados al equipo se colocaron en modo de sub-procesos, como se muestra a continuación:

Sub-procesos:

1. 25 repeticiones de $PAH \rightarrow LAV \rightarrow PSS \rightarrow LAV$
2. 25 repeticiones de $PAH + TiO_2 \rightarrow LAV_{TiO_2} \rightarrow PSS \rightarrow LAV$
3. 25 repeticiones de $PAH \rightarrow LAV \rightarrow PSS \rightarrow LAV$
4. 25 repeticiones de $PAH + TiO_2 \rightarrow LAV_{TiO_2} \rightarrow PSS \rightarrow LAV$

Nombre	Angulo	°/seg	Dips	Up (mm)	Down (mm)	Inm (mm/seg)	Withd (mm/seg)	Up (seg)	Down (seg)
PAH ⁺	0	30	1	10	80	1000	1500	10	120
LAV ⁺	45	30	10	10	80	2000	2000	1	1
PSS ⁻	225	30	1	10	80	1000	1500	10	120
LAV ⁻	270	30	10	10	80	2000	2000	1	1
PAH ⁺ + TiO ₂	90	30	1	10	80	1000	1500	10	120
LAV ⁺ TiO ₂	135	30	10	10	80	2000	2000	1	1

Tabla N° 8. Secuencia para la elaboración del recubrimiento por LbL con el inhibidor intercalado cada 25 capas.

Esta secuencia se repitió una vez y luego se realizó nuevamente pero a cinco (5) minutos de inmersión.

Obteniendo los siguientes resultados:

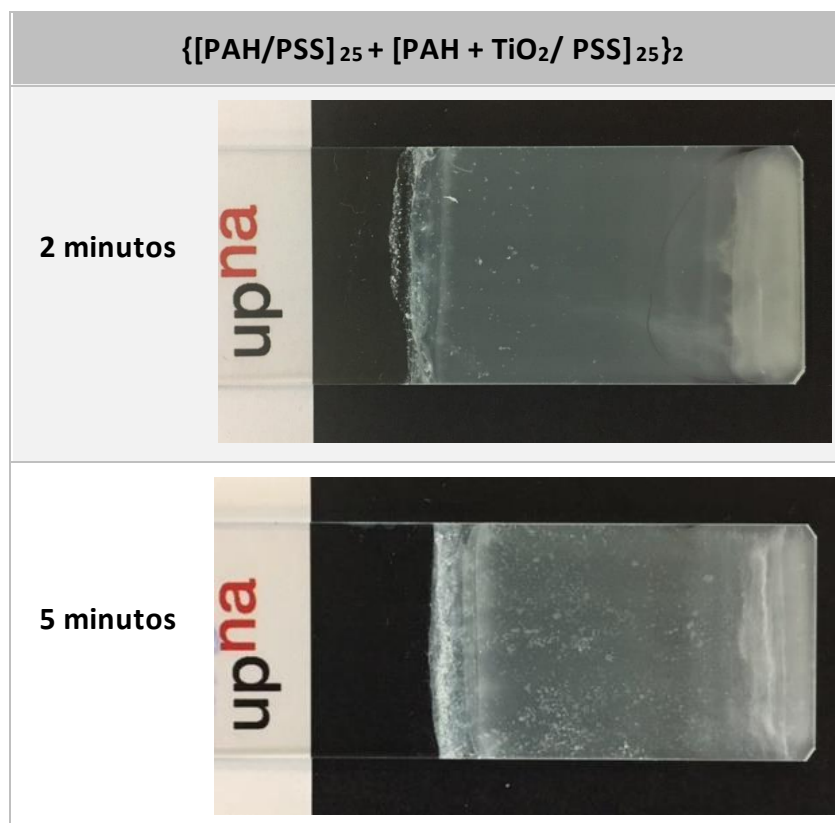


Figura N° 22. Recubrimiento de la configuración "C" ([PAH/PSS] + [PAH+TiO₂/PSS]) de 100capas.
Fuente propia.

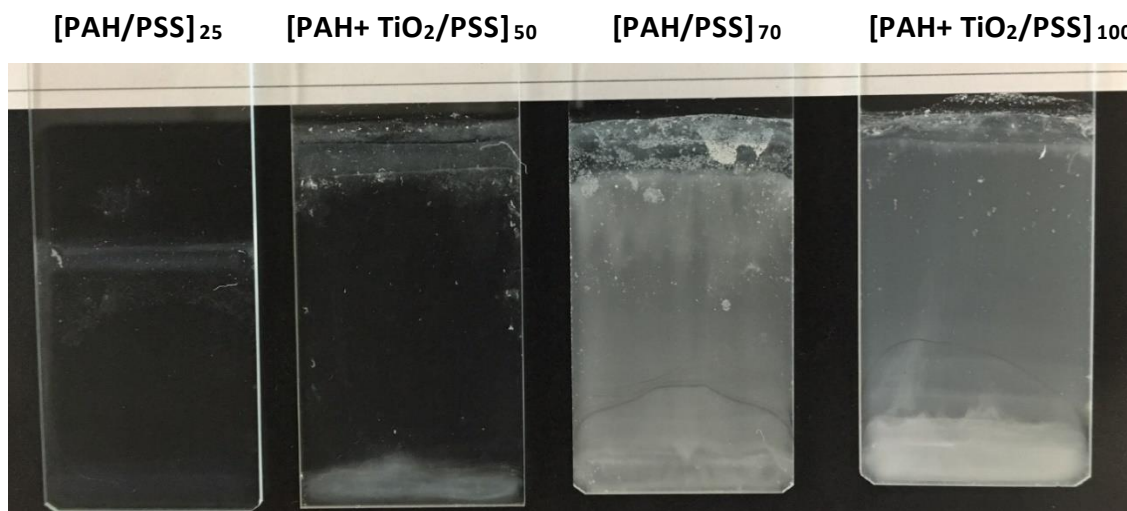


Figura N° 23. Comportamiento de la configuración "C" de 2 minutos de inmersión a cada 25 capas.
Fuente propia.

Las precipitaciones observadas en las imágenes anteriores se tiene la hipótesis de que son resultado a dos posibles causas, una debido al tiempo en que la solución fue agitada antes de elaborar el recubrimiento, y la segunda, a la interacción del TiO_2 al nivel de pH seleccionado, puesto que al momento de llevar la solución al pH requerido se observó unas precipitaciones en el recipiente donde en su estado natural (sin cambios) no se observa nada.

FASE 3

Ensayos de corrosión y caracterización de los recubrimientos.

Para esta fase se prepararon los recubrimientos con los parámetros escogidos anteriormente, 100 bicapas, a un pH de 9 todas las soluciones escogidas (los polielectrolitos PAH y PSS, Inhibidor TiO_2 y MTMS como sol gel), en sustratos del Aluminio mencionado en el capítulo “Marco Teórico” (AA6061-T6).

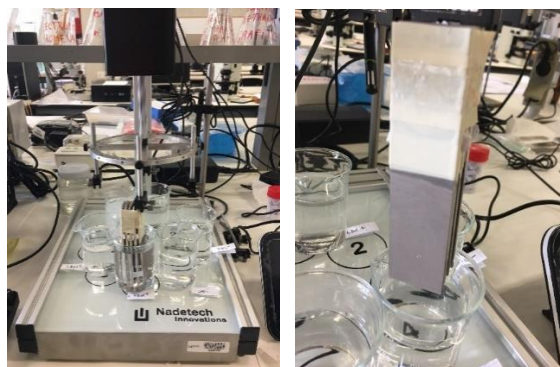


Figura N° 24. Construcción del recubrimiento sobre los sustratos de aluminio.
Fuente propia.

Para la aplicación de los ensayos de corrosión las muestras fueron preparadas y conectadas al equipo como se muestra en la siguiente imagen:

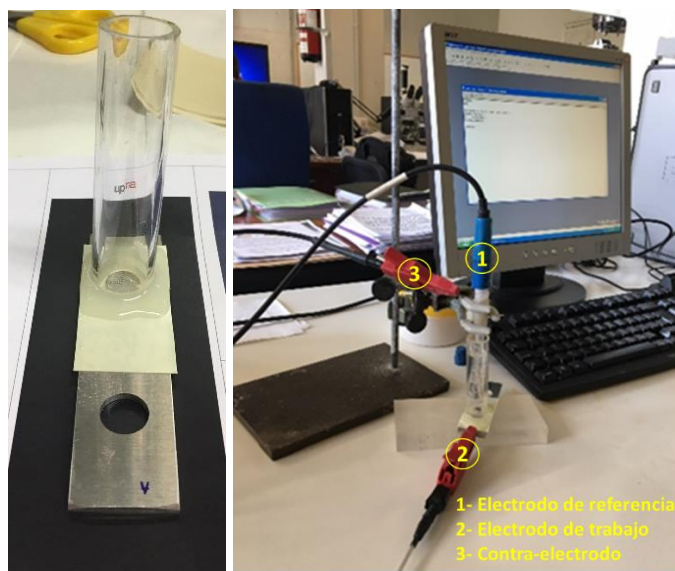


Figura N° 25. Preparación y montaje de la muestras para los ensayos de corrosión.
Fuente propia.

Ensayos de corrosión.

Los ensayos de corrosión escogidos para esta fase fueron: Corrosión por Picadura y el TAFEL, donde los resultados vienen acompañados con imágenes tomadas con el microscopio óptico, para el primer ensayo respectivamente. [40]

Corrosión por picadura.

Este ensayo se utiliza para medir la capacidad resistiva del recubrimiento o material ante la presencia de corrosión localizada o comúnmente llamada por picadura. Este test es destructivo por lo que la muestra una vez realizado esto no puede ser utilizado nuevamente.

Para esta prueba se utilizaron los siguientes parámetros:

- Una (1) hora de estabilización del potencial.
- Intensidad máxima de 1 mA.
- Detener el ensayo de picadura cuando la corriente llegue: <-700 mV o <-2 μ A
- Área de trabajo de 1 cm².
- Solución de NaCl a 0.03N.

En el capítulo de “Análisis de Resultados”, se muestran los resultados de cada recubrimiento y el sustrato sin este, el criterio de inicio de la picadura será a partir del primer pico o elevación de la curva drásticamente.

Los resultados de este ensayo se presentarán de forma cuantitativa con una gráfica de Densidad de corriente vs. Potencial y de forma cualitativa con imágenes tomadas con un microscopio óptico con un objetivo de x25.

Determinación de la velocidad de corrosión general mediante el procedimiento TAFEL.

Este test determina la velocidad con que se produce la corrosión de tipo generalizada, es un ensayo no destructivo pero dependerá de la cantidad de voltaje utilizado para el cálculo del mismo.

En este ensayo se hace uso de las curvas TAFEL para el cálculo de la velocidad de corrosión, el cual es realizado por el software AUTOLAB.

Para este test se utilizaron los siguientes parámetros:

- Ensayo realizado a diez (10) minutos de colocada la solución y otro a los 28 días.

- Solución de NaCl a 0.03 N.
- Potencial de inicio: -0.25 V.
- Potencial de fin: 0.25 V.
- Área de trabajo de 1 cm².
- Densidad del sustrato 2.8 gr/cm³

Caracterización de los recubrimientos.

Para la caracterización de estas muestras, se hicieron bajo tres aspectos, uno definir el aspecto superficial de forma subjetiva por observación sin aumento, la segunda la medición del ángulo de contacto del recubrimiento y por último la dureza mediante la escala de lápices, la cual es solo referencial.

Aspecto superficial.

Esta característica es una medida completamente cualitativa y se realizó mediante observación directa. En ella se describe lo observado en las muestras tales como color y defectos en caso de haberlos.

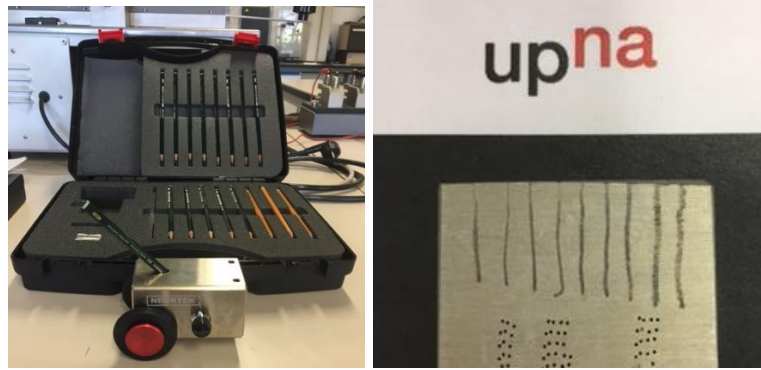
Hidrofobicidad.

Esta sección se determina mediante el ángulo de contacto obtenido con el tensiómetro digital, como previamente se vio en el apartado de Fase II.

Durómetro de Lápices.

Esta medida como previamente se ha mencionado es referencial y subjetiva. Consiste en rayar la muestra con una serie de lápices que van desde el 6B hasta el 9H. Luego se limpia suavemente la muestra y por último, se observó en un microscopio con un objetivo no muy potente, para el caso de este proyecto se utilizó un aumento de x25 y se busca aquellas rayas que hayan penetrado el recubrimiento.

Este ensayo está bajo las normas ASTM D 3363, BS 3900-E19, ECCA T e ISO 15184.

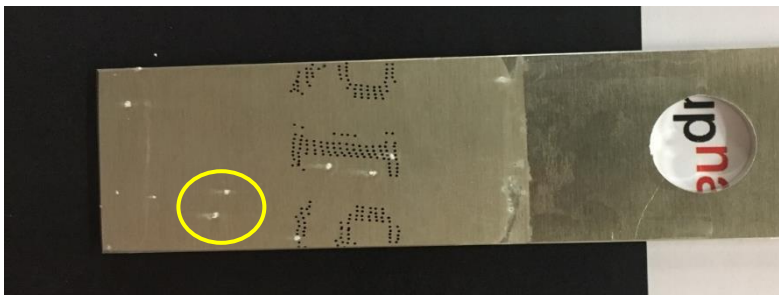


Esca	6B	5B	4B	3B	2B	B	HB	F	H	2H	3H	4H	5H	6H	7H	8H	9H
de																	
dureza																	
del																	
Recubrimiento:	Suave	→			→			Medio	→			→					Duro

Figura N° 26. Durómetro de lápices (izquierda), muestras con marcas de lápices (derecha) y escala dureza de lápices (inferior).

V. ANALISIS DE RESULTADOS

Durante la aplicación de las capas, indistintamente del tipo de configuración de capas definidas en la Fase II, aparecieron precipitaciones, como se muestra en la siguiente imagen:



*Figura N° 27. Muestra de precipitaciones en los sustratos de aluminio.
 Fuente propia.*

Este defecto se asume que fue generado por la preparación de la muestra, la cual probablemente tuvo una reacción con las primeras capas de polielectrolitos y el sustrato de aluminio. Este fenómeno no se observó en las probetas de vidrio.

Por ende, en los ensayos de corrosión u otros, se debe tener en cuenta que, en cuanto más homogénea es la estructura del material o recubrimiento más resistente a la corrosión, ya que esta siempre se inicia a partir que consigue la primera variación, defecto, deformaciones o debilidad para reacciones y dar vida a la corrosión. Por tanto estas precipitaciones propician el inicio de la corrosión, por lo que para evitar esto, se tomó las zonas con cero precipitaciones.

Resultados de las muestras.

i. Corrosión por picadura.

Los análisis de los resultados obtenidos mediante el ensayo de corrosión por picadura, se harán bajo la condición de que, cuando se registre el primer pico o elevación drástica de la curva de forma irreversible, esta marcará el inicio de la acción de la corrosión en el sustrato.

A modo de tener una referencia sobre la acción de los recubrimientos, se realizó el ensayo sobre una muestra sin recubrir, la cual denominaremos “Muestra Control”.

En este caso se observó que, primero el potencial inicial del sustrato fue -985mV, siendo valores lógicos y normales para un sustrato sin recubrir y de aluminio; segundo, la picadura

se vio reflejada a densidades muy bajas, a microamperios, a diferencia del resto de los ensayos con recubrimientos que estuvieron sobre los miliamperios. Por esta condición en particular, el primer pico violento registrado fue a un potencial de -518.88mV y a una densidad de $0.0337\mu\text{A}$.



Figura N° 28. Diagrama de Densidad de Corrosión [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] vs Potencial [V] de la muestra control.

Con respecto a los recubrimientos A, B y C, se presencié la acción del inhibidor, puesto que en las muestra "B" y "C" se registraron los primeros picos a un potencial de -252mV para el caso de "B" y a -270mV de "C", pero que para la muestra "A", el cual no posee inhibidor en sus estructura se observa que su pico inicio aproximadamente a -411mV , casi 110mV más positivo que el sustrato sin recubrir.

En la Tabla N°9 y la Figura N°32 se pueden observar mejor lo expuesto anteriormente:

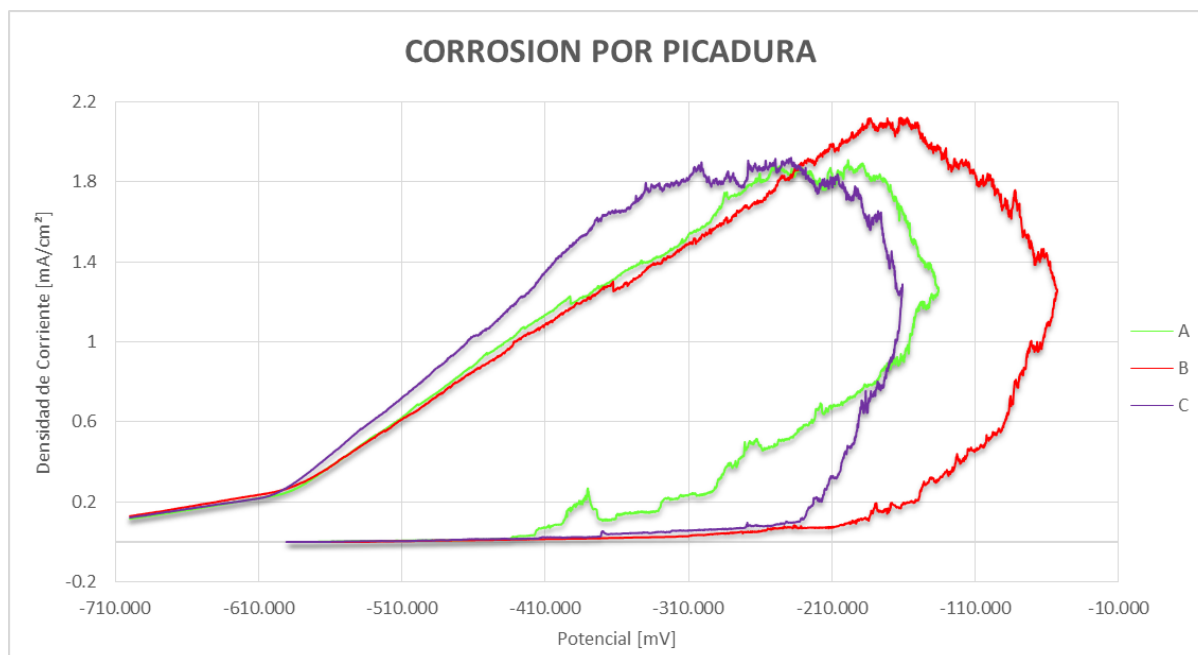


Figura N° 29. Diagrama Densidad de Corrosión [mA/cm^2] vs Potencial [mV] de la muestra A, B y C.

Muestra	Potencial [mV]	Densidad Co. [mA/cm^2]
A	-410.88	0.0742
B	-252.10	0.0679
C	-270.07	0.0778

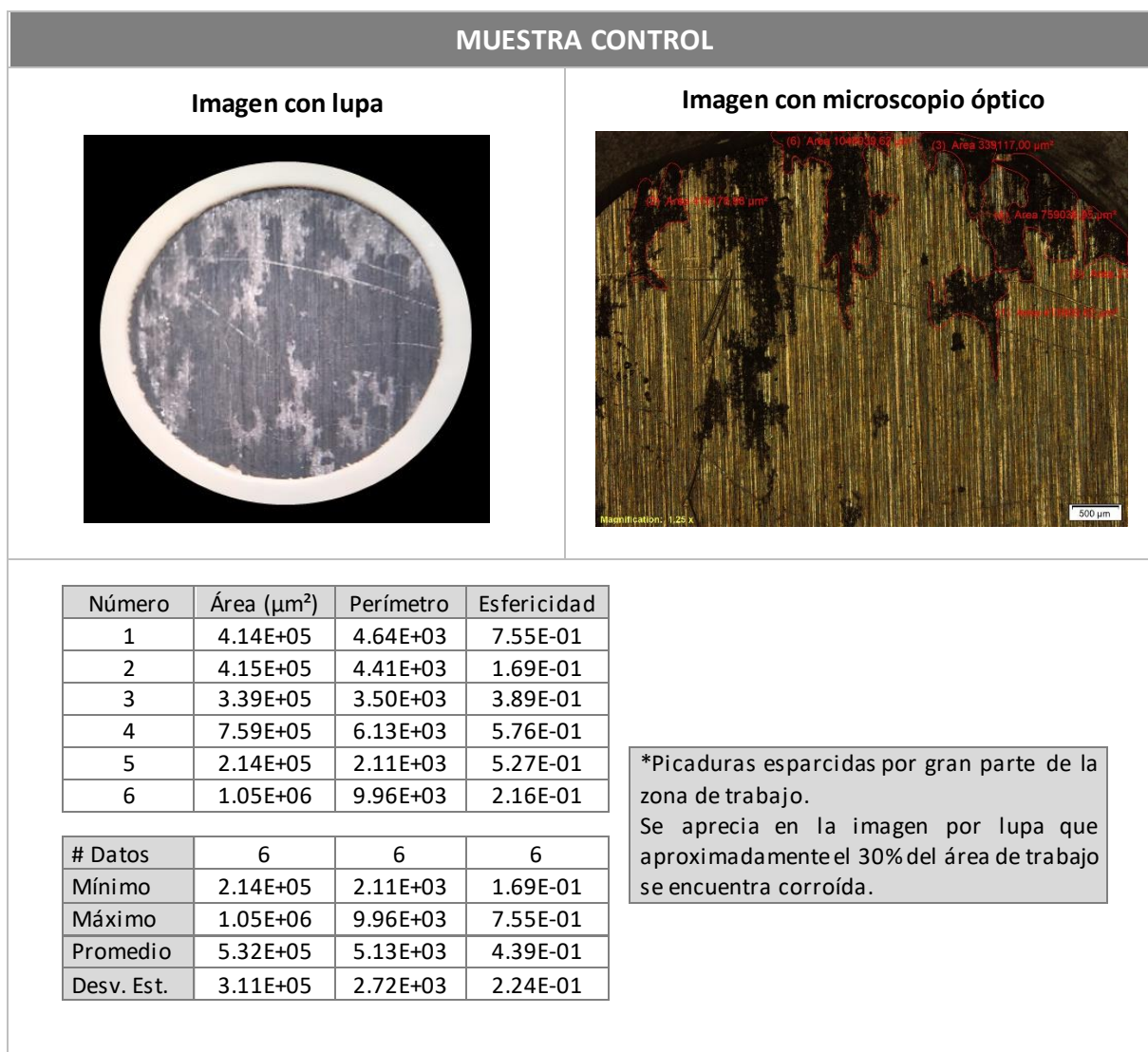
Tabla N° 9. Potencial y Densidad de Corrosión del inicio de picadura de las muestras A, B y C.

Para complementar los resultados anteriores, se realiza un análisis superficial por medio de un microscopio óptico, consiguiendo las siguientes observaciones:

- Presencia de corrosión localizada pero muy propagada en la zona de trabajo de la muestra.
- Formas no esféricas debido a su crecimiento e integración con otras picaduras para el caso de la muestra control, para las muestras con los recubrimientos, se observaron picaduras esféricas, unas más grandes con respecto a otras a diferencia de la muestra de control se vio la diferencia de la acción de este tipo de corrosión.
- Color negro y superficie rugosa en las zonas afectadas. Desprendimiento de material en el área de trabajo al tocarlo.
- La muestra con mejores resultados con respecto a la densidad de picadura fue la "A" la cual no posee ningún inhibidor, es decir, está compuesto solo con los polielectrolitos; aunque observando los valores de los diagramas de densidad de

corriente quien resistió mejor la primera presencia de picadura (bajo las condición de 1 mA/cm²), fue la muestra "B" el cual posee el inhibidor en cada capa (primer pico a -63,360mV).

A continuación se muestran las imágenes y cálculo de la densidad de picadura de las muestras en cuestión:



MUESTRA "A"

Imagen con lupa

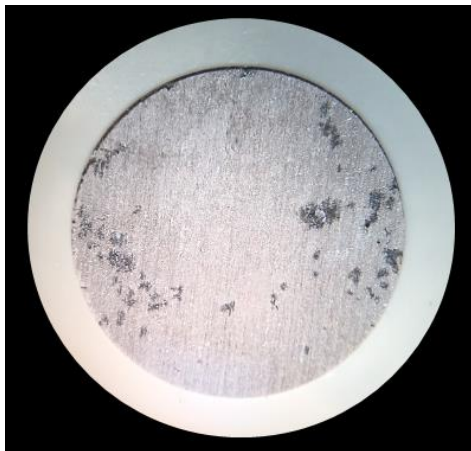
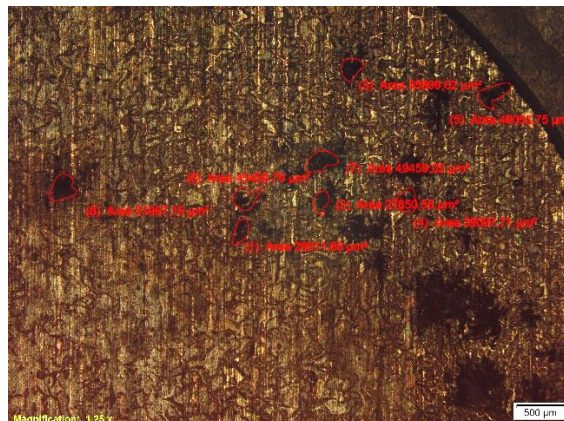


Imagen con microscopio óptico



Número	Área (μm^2)	Perímetro	Esfericidad
1	2.90E+04	7.28E+02	2.24E-01
2	2.77E+04	7.01E+02	4.10E-01
3	3.58E+04	7.455E+02	6.27E-01
4	3.91E+04	7.72E+02	7.24E-01
5	4.91E+04	1.03E+03	2.64E-01
6	4.55E+04	9.61E+02	6.63E-01
7	4.95E+04	9.20E+02	3.19E-01
8	5.20E+04	9.39E+02	6.63E-01

# picaduras	60
Área total (cm^2)	1.00
Zona corroída aprox.	3-3.2%

# datos	8	8	8
Mínimo	2.77E+04	7.01E+02	2.24E-01
Máximo	5.20E+04	1.03E+03	7.24E-01
Promedio	4.09E+04	8.49E+02	4.87E-01
Desv. Est.	9.48E+03	1.25E+02	2.04E-01

MUESTRA "B"

Imagen con lupa

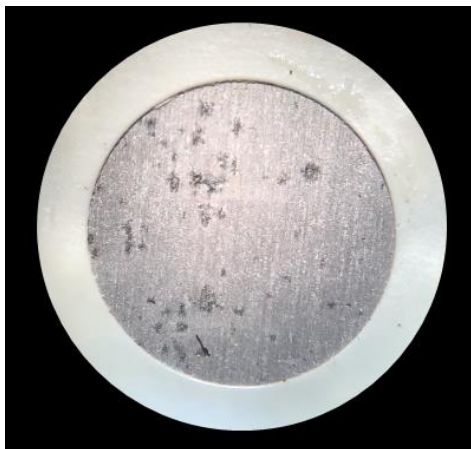
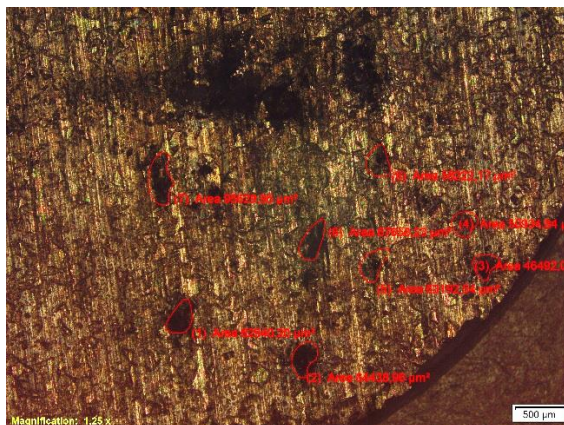


Imagen con microscopio óptico



Número	Área (μm ²)	Perímetro	Esfericidad
1	6.29E+04	1.01E+03	3.61E-01
2	6.44E+04	1.03E+03	3.50E-01
3	4.65E+04	8.73E+02	7.30E-01
4	5.09E+04	8.74E+02	8.01E-01
5	6.32E+04	1.06E+03	3.15E-01
6	5.82E+04	9.51E+02	5.33E-01
7	9.56E+04	1.38E+03	1.85E-01
8	6.77E+04	1.13E+03	1.99E-01

# picaduras	45
Área total (cm ²)	1.00
Zona corroída aprox.	2.5-3%

# datos	8	8	8
Mínimo	4.65E+04	8.73E+02	1.85E-01
Máximo	9.56E+04	1.38E+03	8.01E-01
Promedio	6.37E+04	1.04E+03	4.34E-01
Desv. Est.	1.48E+04	1.62E+02	2.32E-01

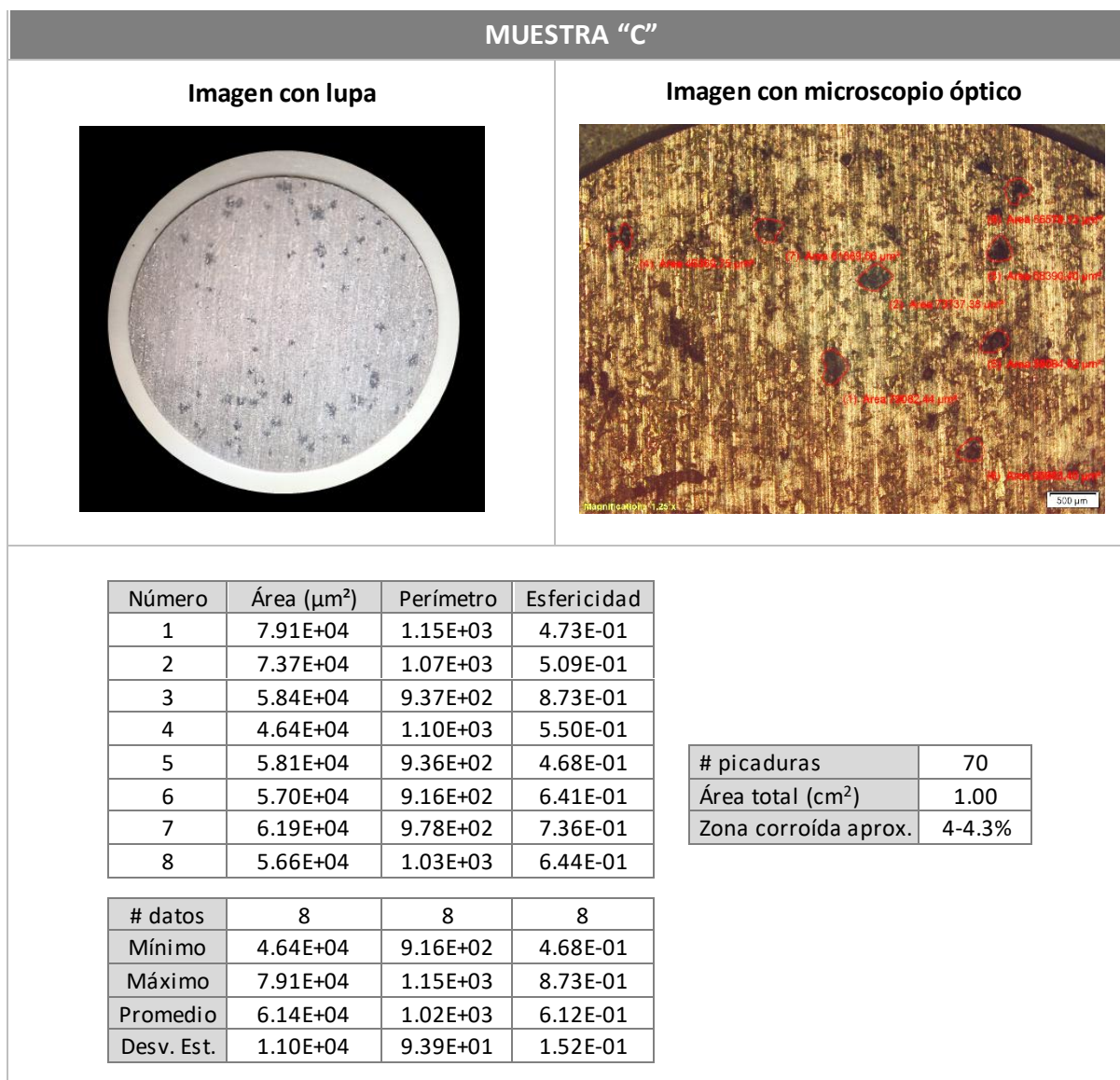


Figura N° 30. Imágenes de las muestras con Lupa a x7 (lado izquierdo) y con Microscopio óptico a x25 de aumento (lado derecha).

ii. Determinación de la velocidad de corrosión general mediante el procedimiento TAFEL.

Para el ensayo TAFEL se realizó dos veces, primero a 10 minutos luego de agrega las solución a NaCl y la segunda a 28 días con la solución durante este tiempo; esto con el fin de evaluar si con el tiempo los recubrimientos mantenían su capacidad protectora.

A continuación se muestran los resultados de ambos ensayos:

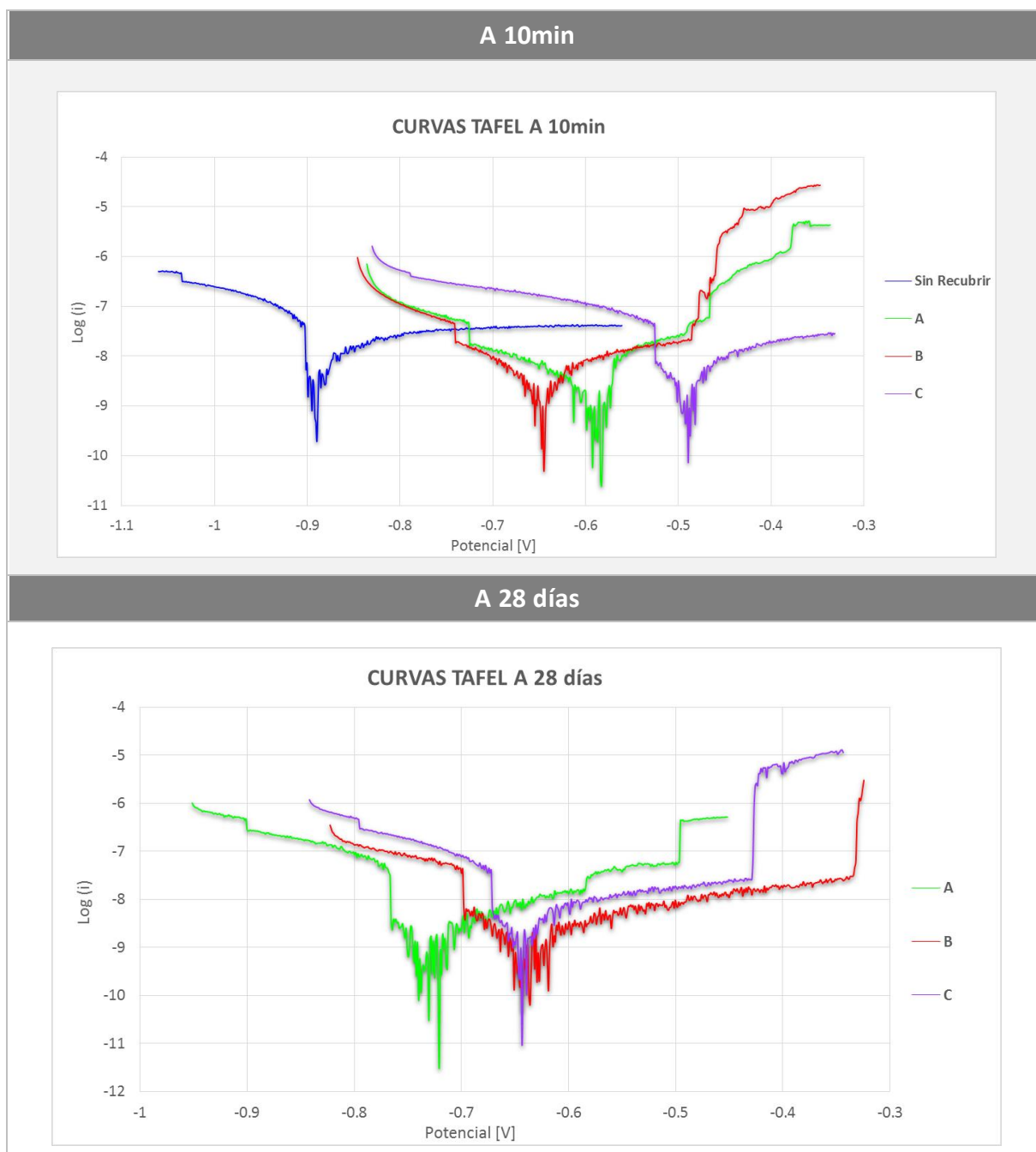


Figura N° 31. Curvas TAFEL de las muestras sin y con recubrimiento a 10 minutos y 28 días de ensayo.

A partir de estas curvas se calculó la velocidad de corrosión de las muestras, obteniendo los siguientes resultados:

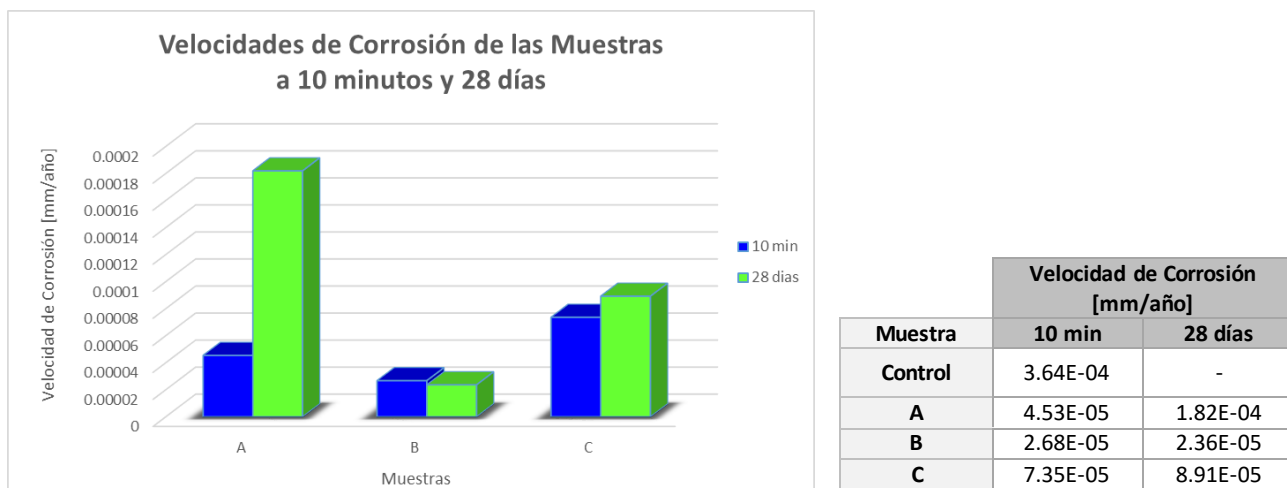


Figura N° 32. Velocidades de corrosión a 10 minutos y a 28 días de todas las muestras con recubrimiento.

Se observa que los recubrimientos proporcionan al sustrato de aluminio una capa protectora, puesto que las curvas se encuentran desplazadas hacia la derecha, más positivo que la curva azul.

Entre los tres tipos de recubrimiento para el ensayo realizado a los 10 minutos, quien dio mejores resultados fue la "C" pero en el cálculo de las velocidades de corrosión la muestra "B" presentó mejores resultados, $2.6672\text{E-}05\text{mm/año}$, estando "C" a $7.3541\text{E-}05\text{mm/año}$, es decir $4.6869\text{E-}05\text{mm/año}$ menos que "C".

Al repetir esta prueba a los 28 días, una vez más la muestra "B" responde con los mejores resultados debido a que no presentó un aumento muy significativo de la velocidad de corrosión, como fueron el caso de las muestras "A" y "C". Este resultado define una vez más la acción de los inhibidores, lo cuales en el caso de "B" se encuentran presentes en cada capa realizada sobre el sustrato.

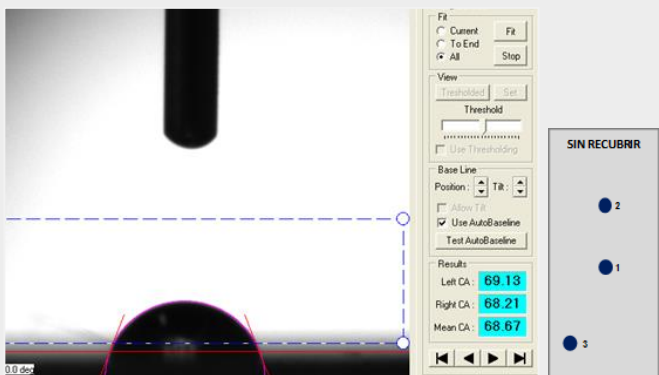
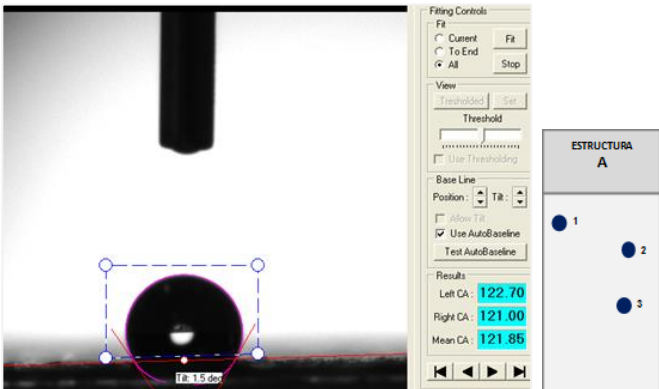
Para el caso de la muestra control, no se pudo calcular la velocidad debido a que el sustrato cedió ante la solución, formando una capa de óxido de aluminio el cual permite la entrada de la corrosión sin ninguna restricción, dando como resultado dispersiones de puntos en línea recta en el diagrama de Bode puesto que la corriente que utiliza el equipo es muy baja, en el orden de 10-12, prácticamente cero.

iii. Hidrofobicidad.

Con respecto a la mojabilidad, la muestra control mostro un ángulo de $68.52^\circ \pm 1.05^\circ$, siendo un valor común y usual en estos metales. Las muestras "A" y "C" dieron como resultados ángulos mayores a 110° , los cuales mantienen relación con las pruebas realizadas en las probetas de vidrio. En cambio la muestra "B" obtuvo valores por debajo de los 100° .

Observando estos resultados, se puede asumir que la presencia del inhibidor en gran proporción en conjunto con el sol gel juega un papel de estabilización en el uso de temperatura para el secado, si es comparado con los recubrimientos "A" y "C".

A continuación se muestran los resultados de la medición de la hidrofobicidad en las portas de aluminio.

Muestra	Imagen y ubicación de las gotas	Ángulos de contacto
Control		1) 68.67° 2) 69.73° 3) 67.17° Promedio: $68.52^\circ \pm 1.05^\circ$
A		1. 121.85° 2. 119.80° 3. 116.52° Promedio: $119.39^\circ \pm 2.20^\circ$

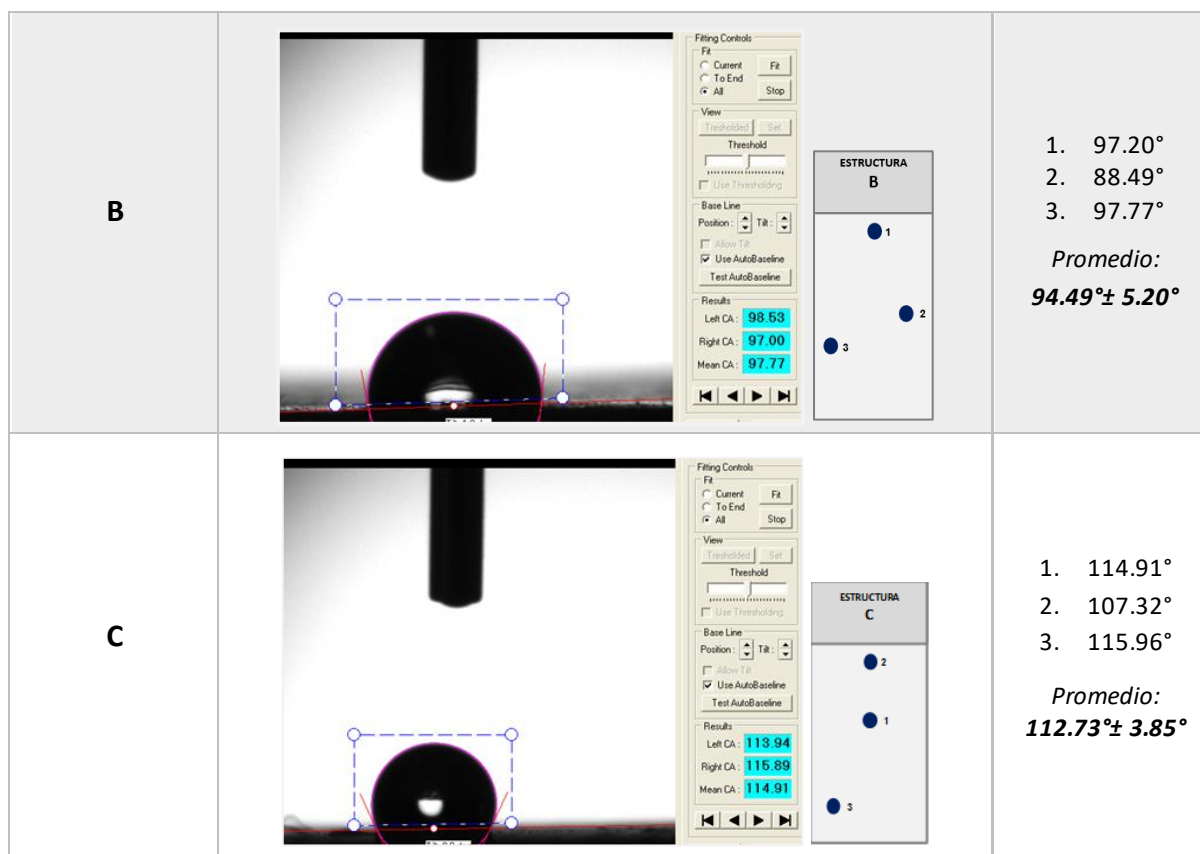
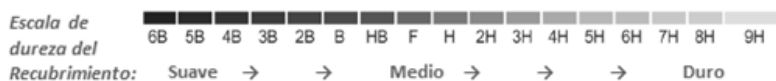


Figura N° 33. Hidrofocidad de todas las muestras sin y con recubrimiento.

iv. Dureza por lápices.

Para este test, se observa que el recubrimiento más débil es el “A” pero no por mucha diferencia con respecto al “B” y “C”, por lo que se puede definir que estos recubrimientos tienen una dureza “media” según el durómetro de lápices. Este valor es puramente referencial.



N° Lápiz	MUESTRA		
	A	B	C
6B	NR	NR	NR
4B	NR	NR	NR
2B	NR	NR	NR
HB	R	RI	RI
H	R	R	R
3H	R	R	R
5H	R	R	R
7H	R	R	R
9H	R	R	R

Legenda:
NR: no raya
R: presencia de raya
RI: inicio de presencia de raya

Figura N° 34. Resultados del durómetro de lápices de las muestras con recubrimientos.

VI. CONCLUSIÓN

El presente estudio de investigación concluye los siguientes puntos:

- La compatibilidad del empleo de la técnica LbL y Sol Gel en un mismo recubrimiento es posible y se adaptan bien entre sí, siempre y cuando se tengan en cuenta las siguientes condiciones:
 - Antes de la aplicación del Sol Gel debe existir un proceso de secado de las capas del LbL, esto con el fin de evitar que la solución de Sol Gel no desprenda la solución de polielectrolitos, debido a que la composición de uno es a base de etanol y el segundo de agua.
 - En caso de utilizar hornos para secar la última capa, la de Sol Gel, no exceder las temperaturas a las cuales afecten las capas de los polielectrolitos, debido a que su composición principal es agua. Se recomienda no exceder de los 100°C.
 - Compactibilidad del inhibidor con la solución poli-electrolítica.
- Los recubrimientos estudiados tienen una dureza referencial por el método de lápices media.
- El recubrimiento con mejor resultado fue el "B", el cual tiene una estructura [PAH+TiO₂ / PSS]₁₀₀. Obteniendo una velocidad de corrosión de 2.6672E-05mm/año a los 10 minutos de aplicación y 2.3609E-05mm/año a los 28 días. Adicional a eso, el inicio de picadura bajo las condiciones expuestas, se dio a un potencial de -252.10mV, el cual fue el más positivo del grupo; en cambio, este mismo recubrimiento obtuvo el menor ángulo de contacto durante la evaluación de la hidrofobicidad, por lo que se puede concluir para este caso de estudio, es que la propiedad hidrofóbica en los recubrimientos no es un factor importante en relación a la resistencia a la corrosión.
- Una vez más se comprueba que los procesos de preparación de las muestras, limpieza y acondicionamiento, son elementos importantes y que de esto dependerá tanto la adherencia de los recubrimientos, su aspecto superficial y su capacidad de protección.
- El incremento de espesor de un recubrimiento no siempre significa una mejora sobre las propiedades de resistencia contra la corrosión.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Lenntech BV, "Propiedades químicas del Cromo - Efectos del Cromo sobre la salud - Efectos ambientales del Cromo", 2017, página web: www.lenntech.es
- [2] Dr. Rafael Rodríguez, "Titanio", Clases del Máster Universitario en Ingeniería de Materiales y Fabricación, capítulo 9, 2017.
- [3] A. Izquierdo, S. S. Ono, J. -. Voegel, P. Schaaf and G. Decher, "Dipping versus spraying: Exploring the deposition conditions for speeding up layer-by-layer assembly," *Langmuir*, vol. 21, pp. 7558-7567, 2005.
- [4] José I. Ainzua C. y Ignacio Del V., "Deposición de nanorecubrimientos mediante spray con la técnica de autoensamblado electrostático monocapa (Layer by Layer)," Trabajo fin de Carrera UPNA, 2013.
- [5] C. H. Porcel, A. Izquierdo, V. Ball, G. Decher, J. -. Voegel and P. Schaaf, "Ultrathin coatings and (poly (glutamic acid)/polyallylamine) films deposited by continuous and simultaneous spraying," *Langmuir*, vol. 21, pp. 800-802, 2005.
- [6] A. L. Morales-Cruz, E. R. Fachini, F. A. Miranda, and C. R. Cabrera, "Surface analysis monitoring of polyelectrolyte deposition on Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 22, pp. 8846–8857, 2007.
- [7] S. V. Lamaka, D. G. Shchukin, D. V. Andreeva, M. L. Zheludkevich, H. Möhwald, and M. G. S. Ferreira, "Sol-gel/polyelectrolyte active corrosion protection system," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 20, pp. 3137–3147, 2008.
- [8] Dmitry G. Shchukin, S. V. Lamaka, K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira, and H. Möhwald, "Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers," *J. Phys. Chem. C*, v. 112, pp. 958-964, 2008.
- [9] L. Chu, M. I. Tejedor-Tejedor and M. A. Anderson, "Particulate sol-gel route for microporous silica gels," *Microporous Materials*, vol. 8, pp. 207-213, 1997.
- [10] M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez and J. Livage, "Chemical modification of metal alkoxides by solvents: A way to control sol-gel chemistry," *J. Non Cryst. Solids*, vol. 121, pp. 31-34, 1990.
- [11] A. H. Boonstra and C. A. M. Mulder, "Effect of hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane on specific surface area of SiO₂ gels," *J. Non Cryst. Solids*, vol. 105, pp. 201-206, 1988.
- [12] Cristóbal Lárez Velásquez, "Introducción a los polielectrolitos", Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Grupo de Polímeros, 2003.

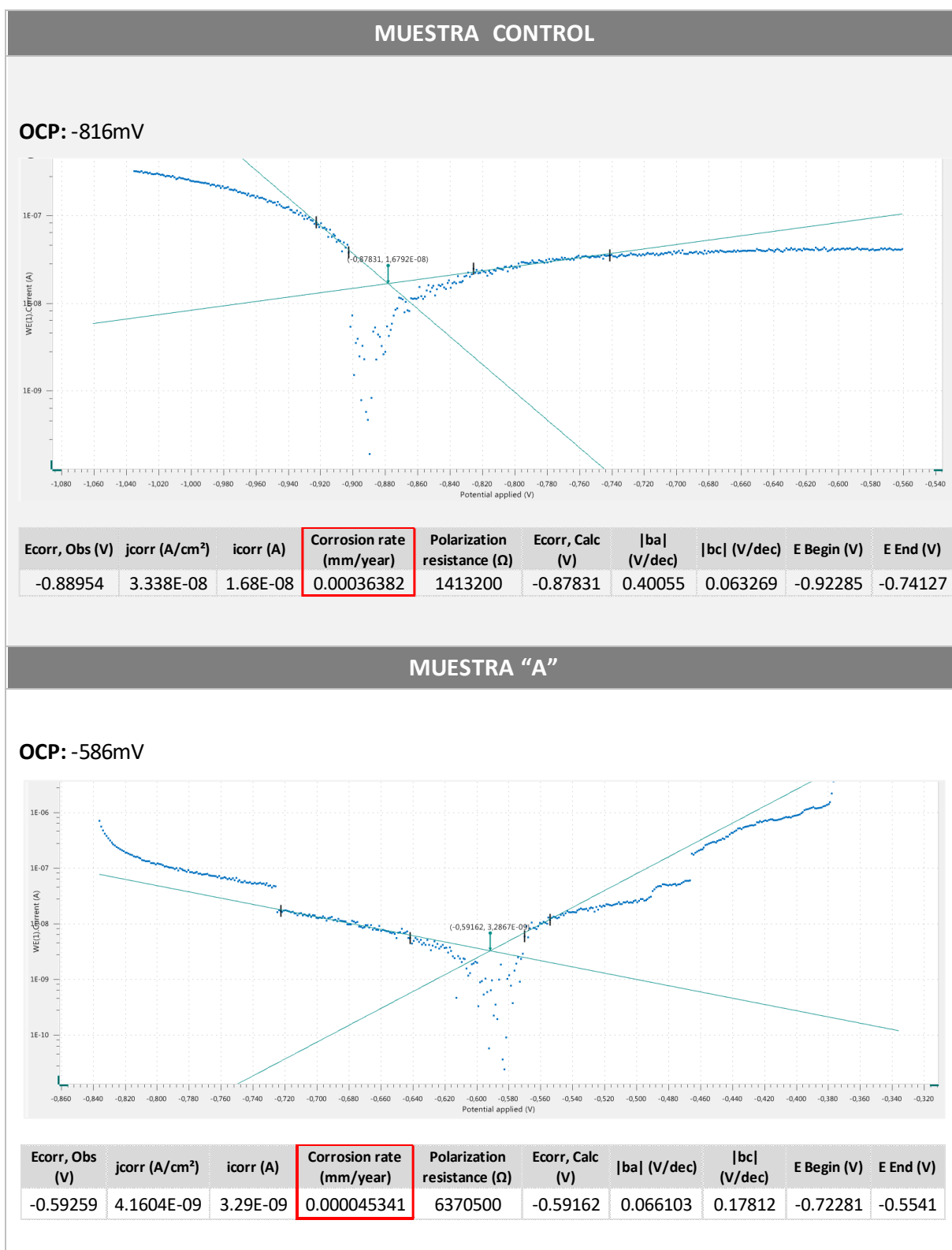
- [13] B. S. Shukla and G. P. Johari, "Effect of ethanol on the density and morphology of monolithic SiO₂ glass prepared by the sol-gel method," J. Non Cryst. Solids, vol. 101, pp. 263-270, 1988.
- [14] M. Hernández S., "Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales: Técnica Sol-Gel," Universidad Nacional de Colombia, pp. 11-16, 2013.
- [15] Luis M. Carballo S., Hugo M. Galindo V., "Estudio de los Procesos Sol-gel para la Obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina," Revista Ingeniería e Investigación, No. 48, 2001.
- [16] K. Maruszewski, "Sol-gel materials for opto(electronic) applications," in 2005, pp. 164-165.
- [17] J. D. Mackenzie, "Sol-gel research - Achievements since 1981 and prospects for the future," J. Sol Gel Sci. Technol., vol. 26, pp. 23-27, 2003.
- [18] Dr. Rafael Rodríguez, "Otras propiedades superficiales", Clases del Máster Universitario en Ingeniería de Materiales y Fabricación, capítulo 8, 2016.
- [19] DuhuaWang, Gordon. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection," Progress in Organic Coatings 64, pp. 327-338, 2009.
- [20] MarcMichel, Val'erie Toniazzo, David Ruch, and Vincent Ball "DepositionMechanisms in Layer-by-Layer or Step-by-Step DepositionMethods: From Elastic and Impermeable Films to SoftMembranes with Ion Exchange Properties," ISRN Materials Science, Article ID 701695, 13 pages, 2012.
- [21] "Fundamentos de corrosión y protección", Universidad Técnica Federico Santa María, Fundamentos de Ciencia de los Materiales, capítulo 12, Chile, 2009.
- [22] Software CES EduPack, 2013.
- [23] A. Dorbane, G. Ayoub, B. Mansoor, R. Hamade, G. Kridli, A. Imad, "Observations of the mechanical response and evolution of damage of AA 6061-T6 under different strain rates and temperatures," Materials Science and Engineering A, pp. 239-249, 2015.
- [24] G. Decher, "Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites," Science, vol. 277, pp. 1232-1237, 1997.
- [25] V. Matějček, K. Rose, M. Hayer, M. Pospíšilová and M. Chomát, "Development of organically modified polysiloxanes for coating optical fibers and their sensitivity to gases and solvents," Sensors and Actuators, B: Chemical, vol. 39, pp. 438-442, 1997.
- [26] I. Recloux, Y. Gonzalez-Garcia, M. E. Druart, F. Khelifa, Ph. Dubois, J.M.C. Mol, M.G. Olivier, "Active and passive protection of AA2024-T3 by a hybrid inhibitor doped mesoporous sol-gel and top coating system," Surface & Coatings Technology 303, pp. 352-361, 2016.

- [27] M. Quinet, B. Neveua, V. Moutarlier, P. Audebert, L. Ricq, "Corrosion protection of sol-gel coatings doped with an organic corrosion inhibitor: Chloranil," *Progress in Organic Coatings* 58, pp. 46–53, 2007.
- [28] D. V. Andreeva, D. Fix, H. Möhwald, and D. G. Shchukin, "Self-healing anticorrosion coatings based on pH-sensitive polyelectrolyte/inhibitor sandwichlike nanostructures," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 14, pp. 2789–2794, 2008.
- [29] K. C. Krogman, N. S. Zacharia, S. Schroeder and P. T. Hammond, "Automated process for improved uniformity and versatility of layer-by-layer deposition," *Langmuir*, vol. 23, pp. 3137-3141, 2007.
- [30] Dr. Rafael Rodríguez, "Rugosidad y Topografía Superficial", Clases del Máster Universitario en Ingeniería de Materiales y Fabricación, capítulo 6, 2016.
- [31] D. V. Andreeva, E. V. Skorb, and D. G. Shchukin, "Layer-by-layer polyelectrolyte/inhibitor nanostructures for metal corrosion protection," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 7, pp. 1954–1962, 2010.
- [32] S. S. Shiratori and M. F. Rubner, "pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes," *Macromolecules*, vol. 33, pp. 4213-4219, 2000.
- [33] Kiyoharu Tadanaga, Junichi Morinaga, Atsunori Matsuda, and Tsutomu Minami, "Superhydrophobic-Superhydrophilic Micropatterning on Flowerlike Alumina Coating Film by the Sol-Gel Method," *Chem. Mater.*, v. 12, pp. 590-592, 2000.
- [34] T. Sasaki and K. Kamitani, "Preparation of thick and hard coating films via sol-gel process with a low temperature treatment," *J. Sol Gel Sci. Technol.*, vol. 46, pp. 180-189, 2008.
- [35] J. Estella, J. C. Echeverría, M. Laguna and J. J. Garrido, "Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 102, pp. 274-282, 2007.
- [36] Mikhail L. Zheludkevich, Dmitry G. Shchukin, Kiryl A. Yasakau and Helmut Möhwald, and M. G. S. Ferreira, "Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor," vol. 100, no. 5, pp. 402–411, 2007.
- [37] Dr. Rafael Rodríguez, "Aceros Inoxidables", Clases del Máster Universitario en Ingeniería de Materiales y Fabricación, capítulo 4, 2017.
- [38] S. V. Lamaka, M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, M. F. Montemor, P. Cecílio, and M. G. S. Ferreira, "TiOx self-assembled networks prepared by templating approach as nanostructured reservoirs for self-healing anticorrosion pre-treatments," *Electrochem. commun.*, vol. 8, no. 3, pp. 421–428, 2006.

- [39] S. V. Lamaka, M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, R. Serra, S. K. Poznyak, and M. G. S. Ferreira, "Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability," *Prog. Org. Coatings*, vol. 58, no. 2–3, pp. 127–135, 2007.
- [40] N. Voevodinb, C. Jeffcoatc, L. Simonb, M. Khobaibb, M. Donleya, "Characterization of pitting corrosion in bare and sol gel coated aluminum 2024-T3 alloy," *Surface and Coatings Technology* 140, pp. 29-34, 2001.

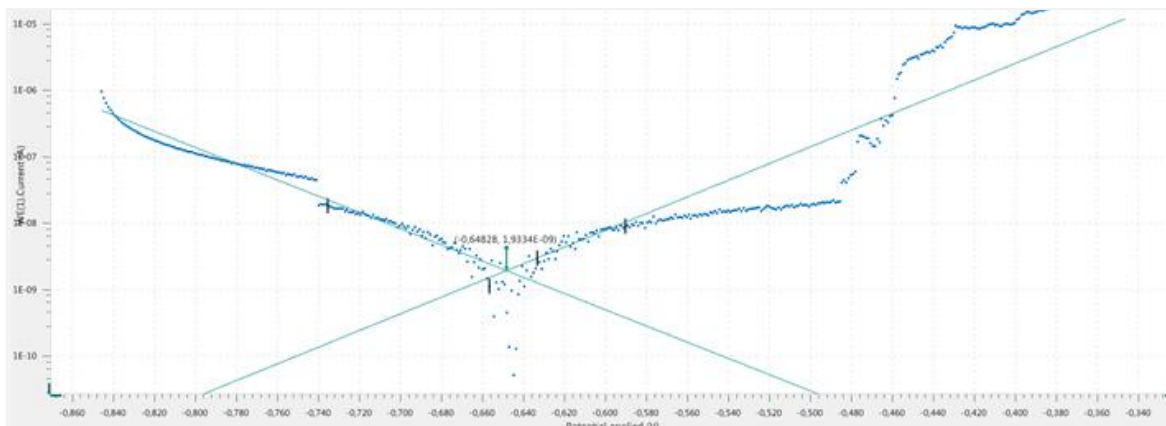
ANEXOS COMPLEMENTARIOS

Anexo N° 1. Cálculo de la Velocidad de corrosión a 10 minutos.



MUESTRA "B"

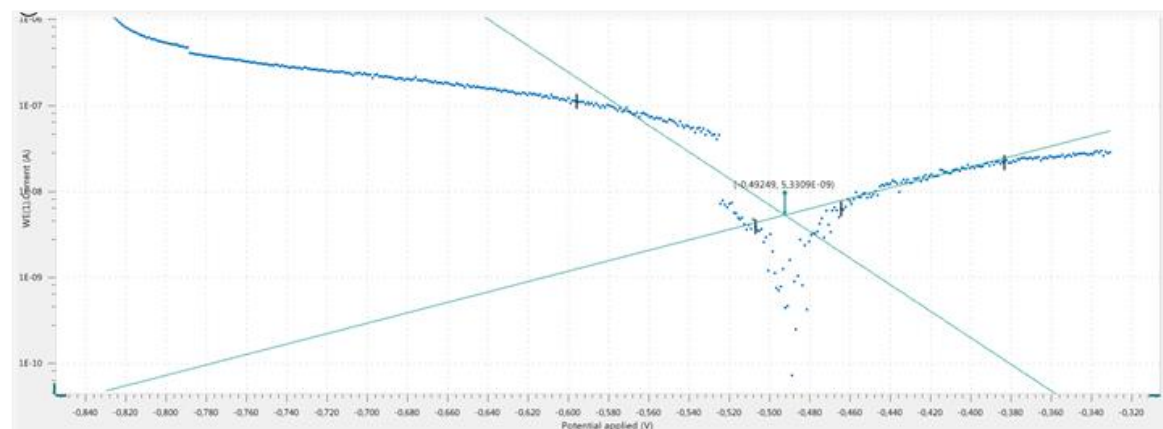
OCP: -601mV



Ecorr, Obs (V)	jcorr (A/cm²)	icorr (A)	Corrosion rate (mm/year)	Polarization resistance (Ω)	Ecorr, Calc (V)	ba (V/dec)	bc (V/dec)	E Begin (V)	E End (V)
-0.6528	2.4E-09	1.9E-09	2.6672E-05	9066300	-0.6483	0.07959	0.08189	-0.7356	-0.5904

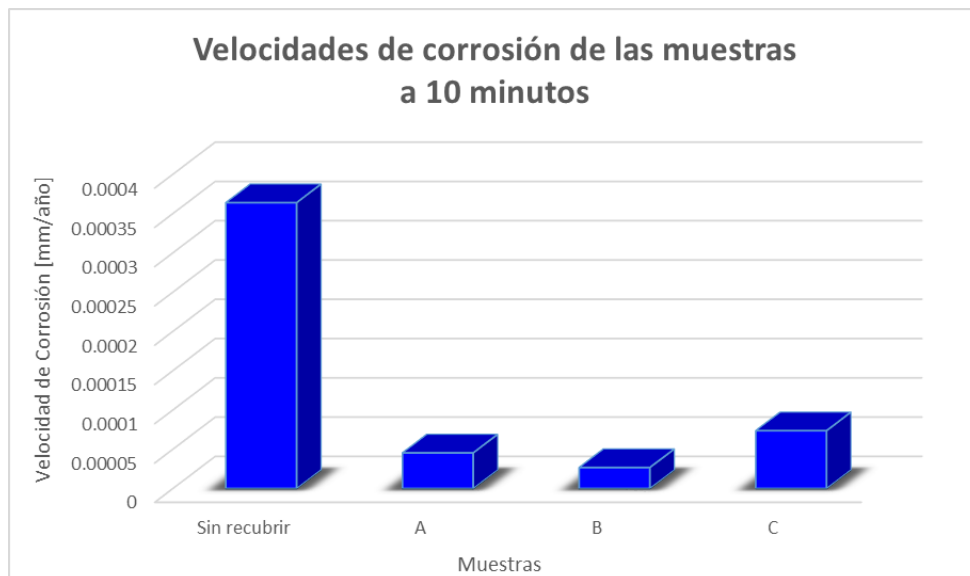
MUESTRA "C"

OCP: -595mV



Ecorr, Obs (V)	jcorr (A/cm²)	icorr (A)	Corrosion rate (mm/year)	Polarization resistance (Ω)	Ecorr, Calc (V)	ba (V/dec)	bc (V/dec)	E Begin (V)	E End (V)
-0.4909	6.7E-09	5.3E-09	7.3541E-05	3791400	-0.4925	0.16519	0.06479	-0.5959	-0.3833

COMPARACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSION

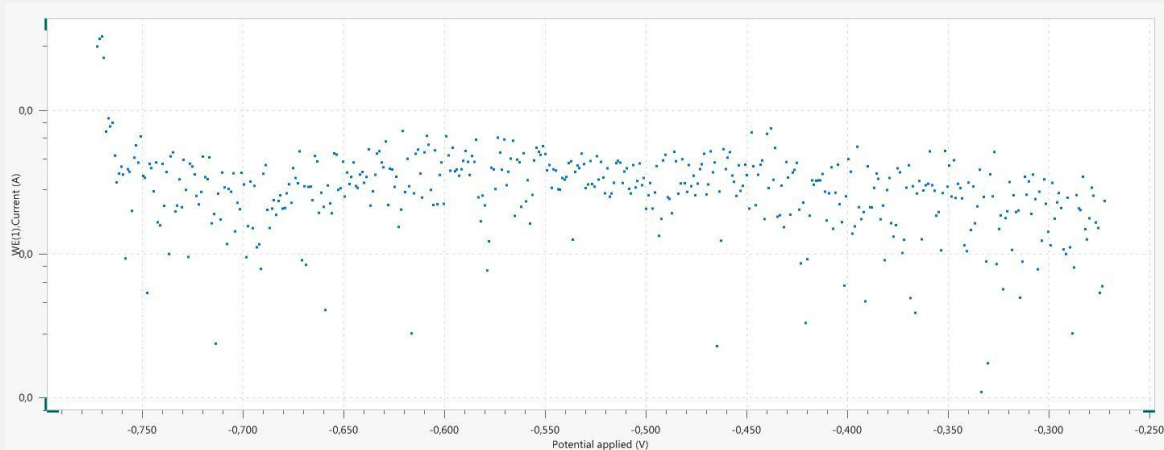


Anexo N° 2. Cálculo de la Velocidad de corrosión a 28 días.

MUESTRA CONTROL

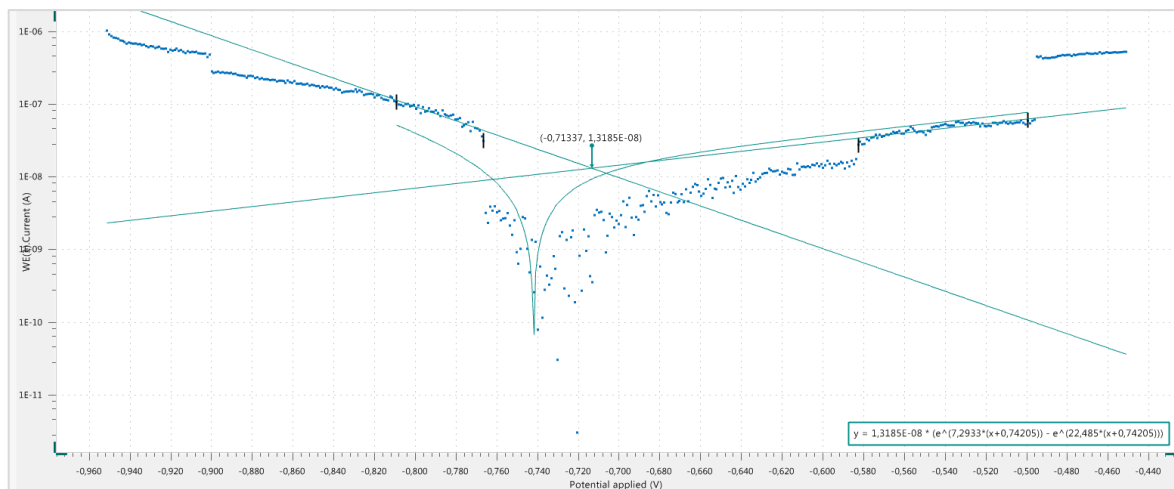
OCP: -621mV

** No se pudo calcular la velocidad debido a que el sustrato cedió ante la solución, formando una capa de óxido de aluminio el cual permite la entrada de la corrosión sin ninguna restricción, dando como resultado dispersiones de puntos en línea recta en el diagrama de Bode puesto que la corriente que utiliza el equipo es muy baja, en el orden de 10^{-12} , prácticamente cero.*



MUESTRA "A"

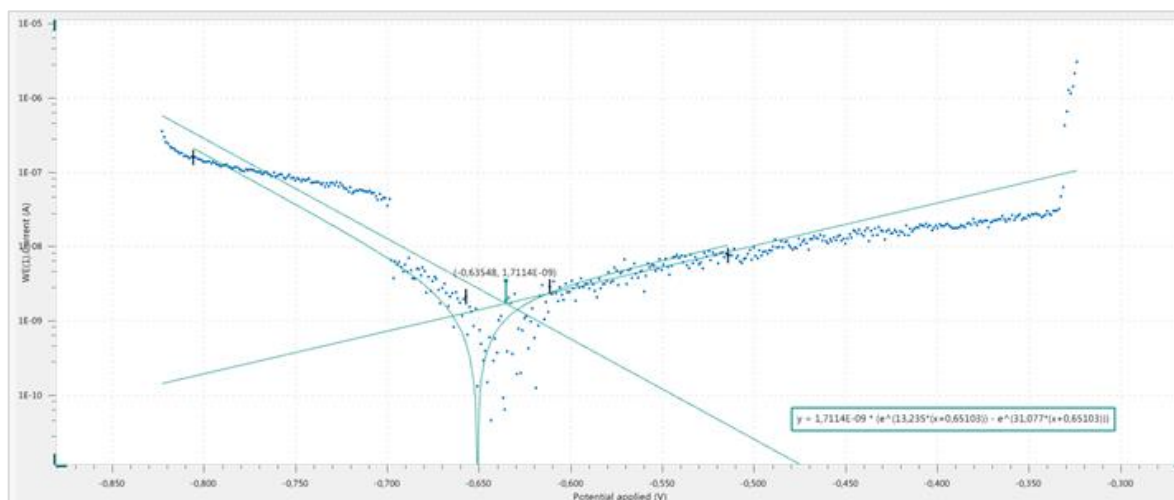
OCP: -706mV



Ecorr, Obs (V)	jcorr (A/cm²)	icorr (A)	Corrosion rate (mm/year)	Polarization resistance (Ω)	Ecorr, Calc (V)	ba (V/dec)	bc (V/dec)	E Begin (V)	E End (V)
-0.7421	1.7E-08	1.3E-08	0.00018189	2547000	-0.7134	0.31571	0.1024	-0.8092	-0.4994

MUESTRA "B"

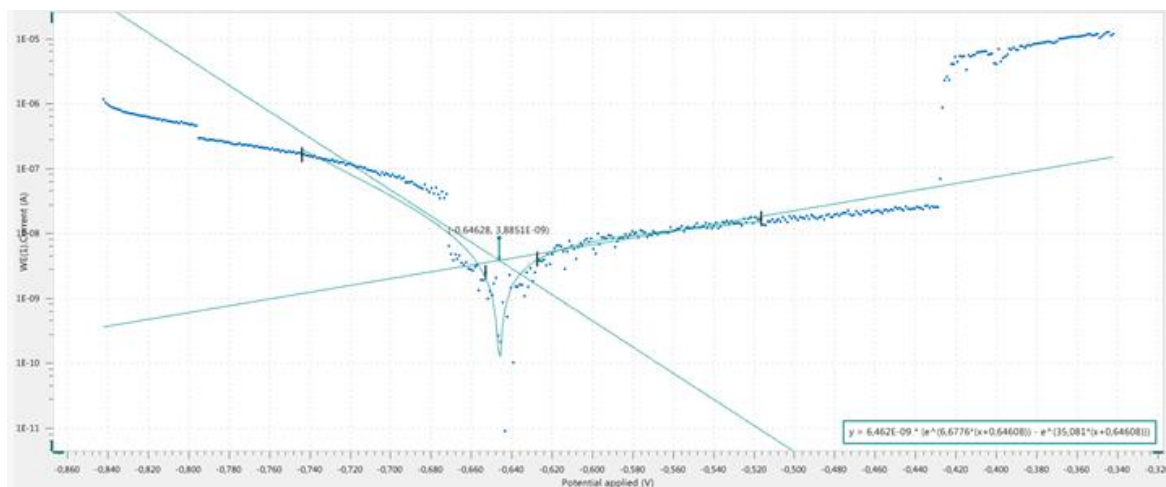
OCP: -578mV



Ecorr, Obs (V)	jcorr (A/cm²)	icorr (A)	Corrosion rate (mm/year)	Polarization resistance (Ω)	Ecorr, Calc (V)	ba (V/dec)	bc (V/dec)	E Begin (V)	E End (V)
-0.651	2.2E-09	1.7E-09	2.3609E-05	13187000	-0.6355	0.17398	0.07409	-0.8058	-0.5142

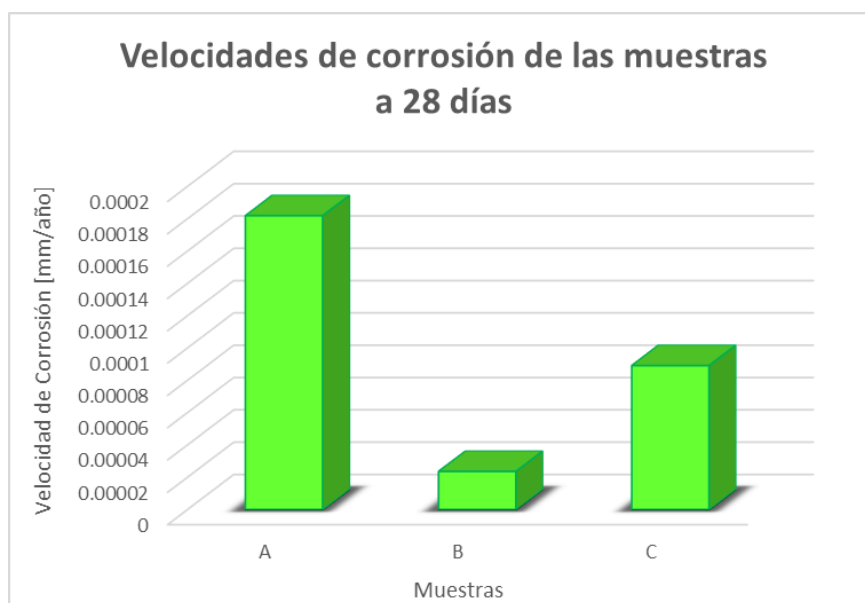
MUESTRA "C"

OCP: -600mV



Ecorr, Obs (V)	jcorr (A/cm²)	icorr (A)	Corrosion rate (mm/year)	Polarization resistance (Ω)	Ecorr, Calc (V)	ba (V/dec)	bc (V/dec)	E Begin (V)	E End (V)
-0.6461	8.2E-09	6.5E-09	0.000089145	3705900	-0.6463	0.34482	0.06564	-0.7439	-0.5164

COMPARACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSION

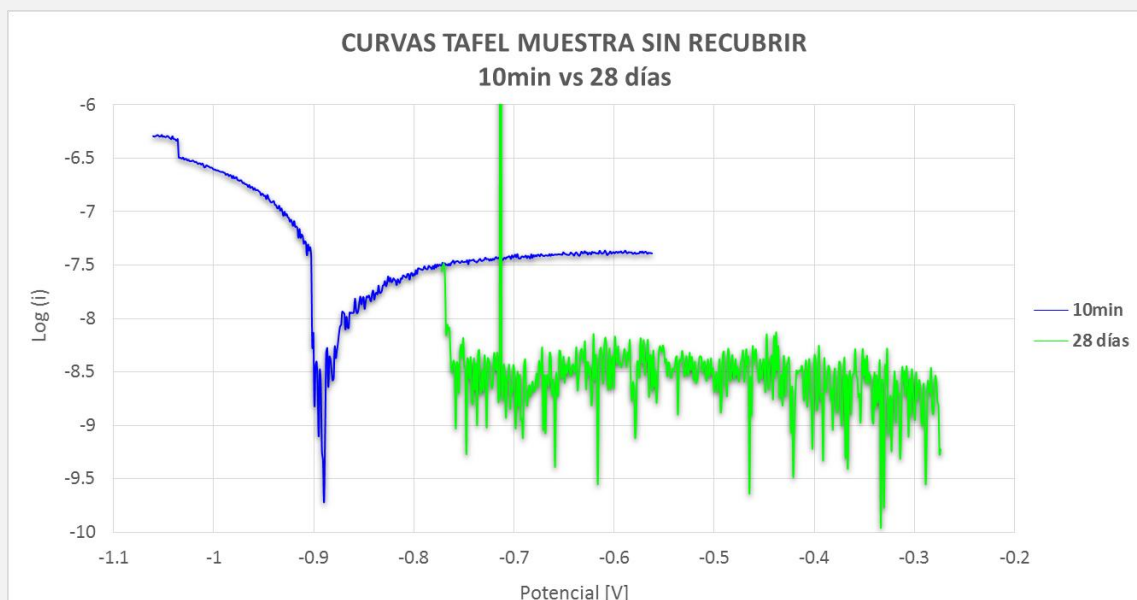


Anexo N° 3. Curvas TAFEL de cada muestra comparando resultados de 10 minutos y 28 días.

MUESTRA CONTROL

OCP_{10min}: -816mV

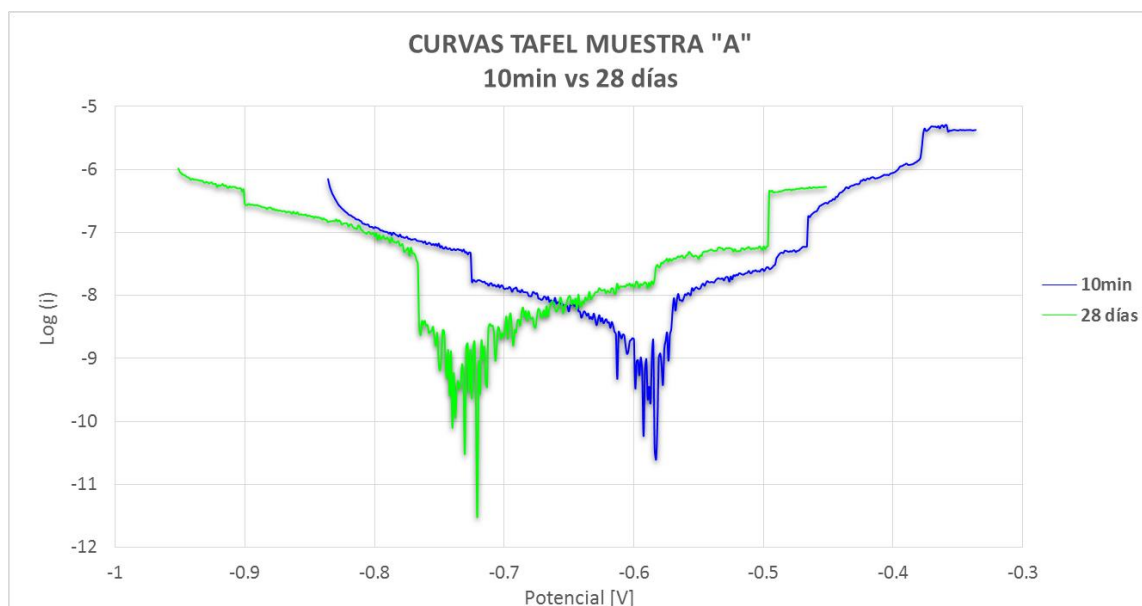
OCP_{28días}: -621mV



MUESTRA "A"

OCP_{10min}: -586mV

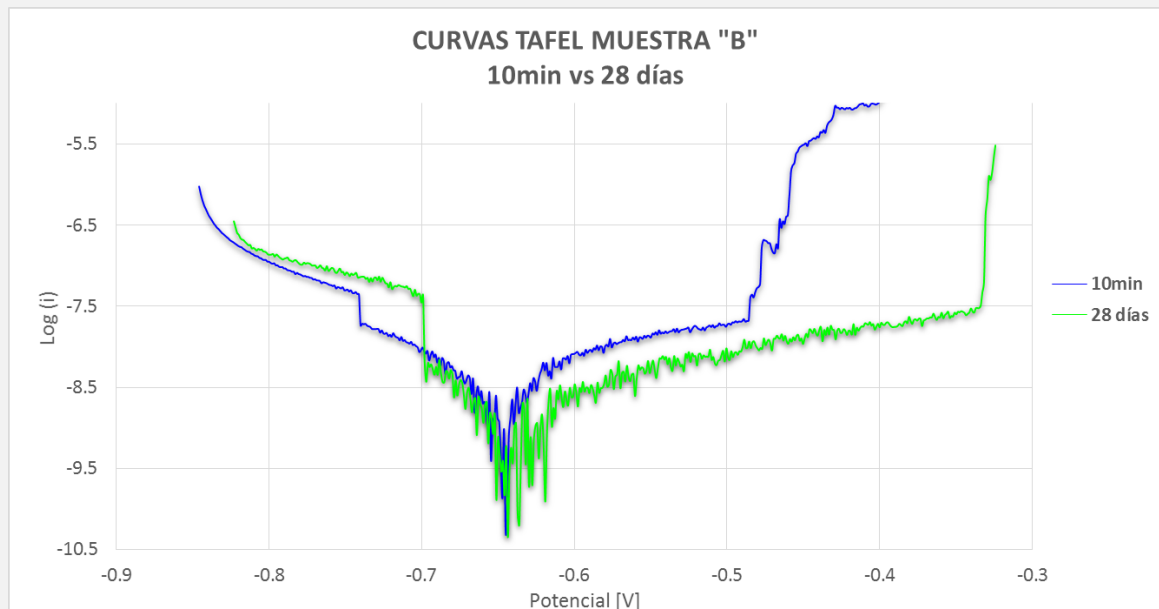
OCP_{28días}: -706mV



MUESTRA "B"

OCP_{10min}: -601mV

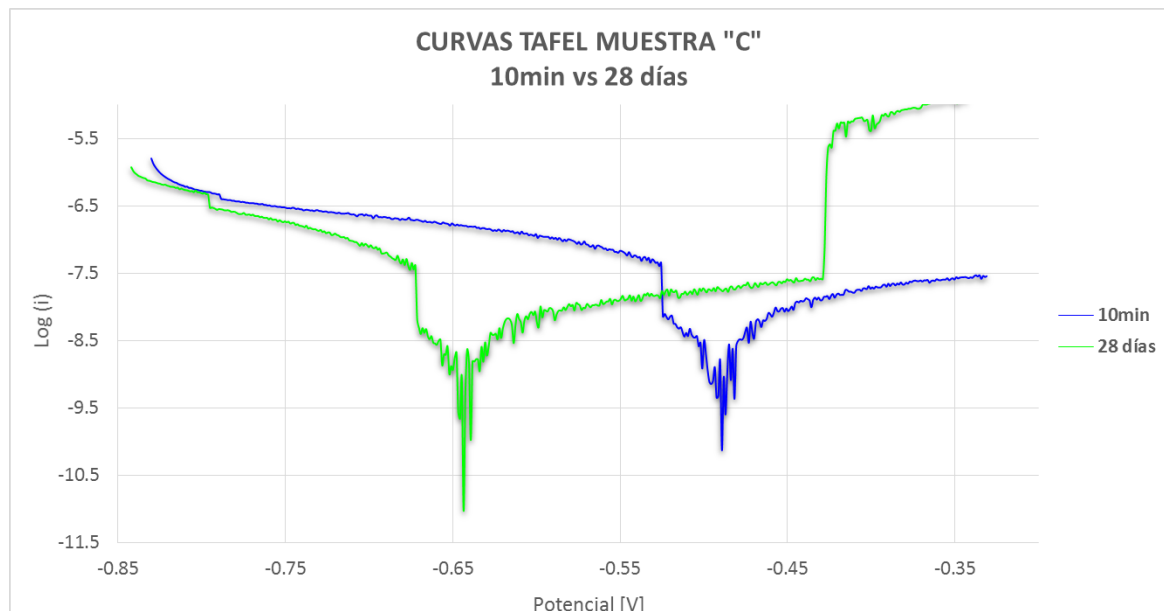
OCP_{28días}: -578mV



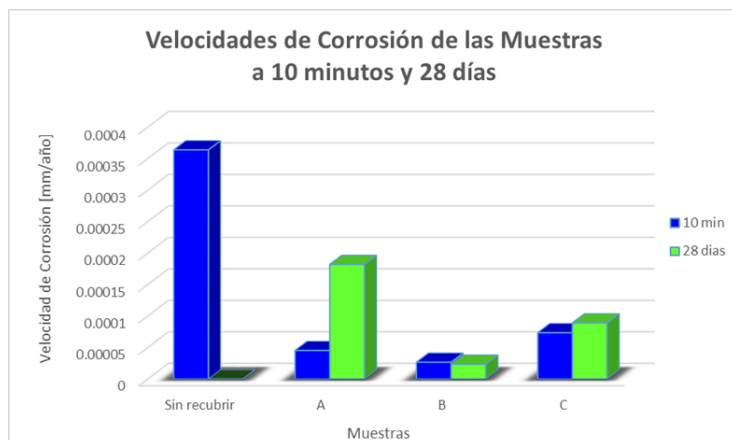
MUESTRA "C"

OCP_{10min}: -595mV

OCP_{28días}: -600mV



COMPARACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSION



Muestra	Velocidad de Corrosión [mm/año]	
	10 min	28 días
Control	0.00036382	-
A	4.5341E-05	0.00018189
B	2.6672E-05	2.3609E-05
C	7.3541E-05	8.9145E-05